Chem. 166 g

Kekule

<36632727320017

<36632727320017

Bayer. Staatsbibliothek

Lehrbuch

der

Organischen Chemie.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS

Chem. 166 g

Lehrbuch

der

Organischen Chemie

oder der

Chemie der Kohlenstoffverbindungen

von

Dr. Aug. Kekulé,
o. Professor der Chemie an der Staatsuniversität zu Gent.

Bayerische Staatsbibliothek München

Erster Band.

Mit 19 in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Erlangen.
Verlag von Ferdinand Enke.
1861.

162-D

Das Recht der Uebersetzung behält sich Autor und Verleger vor.

BIBLIOTHECA REGIA MONACENSIS.

Bayerische Staatsbibliothek München

Schnellpressendruck von C. H. Kunstmann in Erlangen.

Chem. 166 g

Lehrbuch

der

Organischen Chemie

oder der

Chemie der Kohlenstoffverbindungen

von

Dr. Aug. Kekulé,
o. Professor der Chemie an der Staatsuniversität zu Gent.

Mit in den Text eingedruckten Holzschnitten.

Erlangen.
Verlag von Ferdinand Enke.
1859.

Das Recht der Uebersetzung behält sich Autor und Verleger vor.

BIBLIOTHECA
REGIA
MONACENSIS.

Schnellpressendruck von C. H. Kunstmann in Erlangen.

Vorwort.

Im Verlauf der letzten Jahre hat die organische Chemie in Bezug auf thatsächliche Erkenntniss der in ihr Gebiet gehörigen Erscheinungen die umfassendsten Fortschritte gemacht; veranlasst durch diese Entdeckungen haben die theoretischen Ansichten in derselben Zeit eine förmliche Umwälzung erlitten.

Aus Liebig's und Wöhler's Ansichten einerseits und andererseits aus den Ideen der französischen Chemiker: Dumas, Laurent und Gerhardt hat sich in neuester Zeit, wesentlich unter den Händen von Williamson und Odling, Hofmann und Wurtz, eine Anschauungsweise entwickelt, welche die Vorzüge der früheren, in ihrer strengen Form oft widersprechend scheinenden Theorien in sich vereinigt und so als möglichst allgemeiner Ausdruck unserer jetzigen Erfahrungen dasteht, während sie gleichzeitig besser als eine der früheren Ansichten von der Ursache der chemischen Phänomene Rechenschaft gibt.

Das vorliegende Werk soll diese in dem überreichen Material der einzelnen Arbeiten zerstreuten Ansichten zu einem übersichtlichen Ganzen zusammenfassen und durch eine auf sie begründete Darstellung der im Gebiet der organischen Chemie erkannten Thatsachen ihre Zweckmässigkeit nachweisen.

Desshalb musste der allgemeine Theil mit einiger Ausführlichkeit abgehandelt und neben einer umfassenden Darlegung und Begründung der jetzigen theoretischen Ansichten, auch auf ihre Entstehung zurückgegangen werden.

Dagegen konnte im speciellen Theil eine absolute Vollständigkeit in der Aufzählung der Thatsachen nicht einmal angestrebt werden, weil sie der Uebersichtlichkeit nur geschadet hätte. Alle durch ihre Anwendung irgend wichtigen, so wie die für die Theorie interessanten Thatsachen sind ausführlich besprochen, practisch und theoretisch unwichtige sind nur kurz erwähnt, bisweilen auch vollständig übergangen worden. Ganz besonders ist der Verfasser bemüht gewesen, die Beziehungen der verschiedenen Körper zu einander hervortreten zu lassen und von den bei den chemischen Metamorphosen stattfindenden Vorgängen Rechenschaft zu geben.

Die Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind in einem besonderen Capitel besprochen. Die Wichtigkeit, welche diese Gegenstände für die spätere Entwicklung einer wirklich wissenschaftlichen Chemie darbieten, liess es nöthig erscheinen, die bis jetzt erkannten Thatsachen mit einiger Vollständigkeit anzuführen und bisweilen auf die Vorstellungen einzugehen, welche sich aus diesen Thatsachen herleiten.

Ein besonderes Capitel behandelt endlich diejenigen allgemeinen Reactionen, welche ganzen Gruppen organischer Verbindungen gemeinsam sind; so wie die Einwirkung der wichtigsten Reagentien auf die den verschiedenen Gruppen zugehörigen Verbindungen.

Der Zweck des Werkes liess es geeignet erscheinen, vielfach und namentlich bei neueren Arbeiten auf die Originalabhandlungen zu verweisen. Dass die gegebenen Citate in keiner Weise vollständig sind, versteht sich von selbst; bei ihrer Auswahl sind einzig didactische Gründe leitend gewesen.

Die dem Text eingedruckten Abbildungen sind wesentlich dazu bestimmt, an einzelnen Beispielen eine zweckmässige Aufstellung der Apparate zu zeigen und das Verständniss der in neuerer Zeit in Anwendung gekommenen Untersuchungs- und Darstellungsmethoden zu erleichtern.

Gent, 21. Mai 1859.

Aug. Kekulé.

Inhaltsverzeichniss.

Seite

Allgemeiner Theil.

Begriff, Entstehung und frühere Entwicklung der organischen Chemie . . 3

Zusammensetzung der organischen Verbindungen 12

Bestandtheile . —

Organische Elementaranalyse 15

Qualitative Analyse —

Quantitative Analyse 17

Ableitung der Formel aus den Ergebnissen der Analyse 33

Berechnung der procentischen Zusammensetzung —

Ableitung des atomistischen Verhältnisses 34

Bestimmung des Aequivalentgewichtes 39

Bestimmung der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen 44

Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen 55

Grenze von Thatsache und Hypothese —

Historische Entwicklung der Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen 59

Lavoisier's Ansichten. Dualismus; Radicale —

Einfluss der atomistischen Theorie und der electrochemischen Hypothese 60

Berzelius. Radicaltheorie 62

Ansichten von Laurent und Dumas. Gesetz und Theorie der Substitution. Typentheorie; Kerntheorie 66

Streit der electrochemischen Radicaltheorie gegen die Substitutionstheorie 71

Neuere Modificationen der Radicaltheorie 75

Seite
Weitere Entwicklung der Typentheorie 77
Versuche zur Feststellung der relativen Grösse der Atome und Molecüle . 80
Laurent's und Gerhardt's Ansichten über Moleculargrösse . . . 82
Gerhardt's Atomgewichte 83
Gerhardt's Unitätstheorie 85
Classificationsversuche —
Verschmelzung der Radicaltheorie mit der Typentheorie . . . 89
Theorie der mehratomigen Radicale 93
Theoretischer Theil . 95
Betrachtungen über Atom und Molecül —
Bestimmung der Atomgrösse der Elemente 98
Bestimmung der Moleculargrösse 100
Atomgewicht, Moleculargewicht 107
Aequivalent . —
Natur der Elemente. Idee der Typen 114
Eigenschaften der chemischen Verbindungen 124
Die chemischen Metamorphosen — Verbindung, Zersetzung 134
Radicale . 146
Nothwendigkeit und Bedeutung der rationellen Formeln 152
Constitution der Radicale 158
Chemische Natur des Kohlenstoffs. Constitution der kohlenstoffhaltigen Verbindungen . 161
Kohlenstoffreichere Verbindungen 166
Kohlenstoffhaltige Radicale 168
Basicität der kohlenstoffhaltigen Radicale 170
Einfluss der relativen Stellung der Atome 172
Veränderung der Basicität der Radicale 175
Isomerie. Polymerie. Metamerie 183
Gepaarte Verbindungen. Gepaarte Radicale 192
Basicitätsgesetz . 210
Classification der organischen Verbindungen 220
Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften . . . 231
Physikalische Eigenschaften bestehender und in demselben Aggregatzustand beharrender Körper 232
Specifisches Gewicht —
Specifisches Gewicht gasförmiger Körper 233
Beziehung zwischen Dampfdichte und Moleculargewicht . . . —
Anwendung des Gesetzes der Dampfdichte zur Correctur des specifischen Gewichtes durch das Moleculargewicht 237
Ableitung der Molecularformel aus der Dampfdichte 238

Seite

Specifisches Gewicht gasförmiger Körper.
Vortheile der atomistischen Molecularformeln bei Volumbetrachtungen 241
Aeltere Anschauungsweise 243
Aeltere Berechnungsweise 248
Specifisches Gewicht flüssiger Körper.
Beziehungen zwischen dem specifischen Volum und der chemischen Zusammensetzung 253
Specifisches Gewicht fester Körper 270
Specifische Wärme 271
„ gasförmiger Körper 272
„ flüssiger Körper 276
„ fester Körper 278
Ausdehnung durch Wärme —
Physikalische Erscheinungen bei Veränderung des Aggregatzustandes . . 281
Siedepunktsregelmässigkeiten —
Schmelzpunkt . 286
Volumveränderung beim Uebergang von einem Aggregatzustand in den andern 287
Latente Wärme 288
Physikalische Phänomene beim Zusammenbringen verschiedener Körper, die keine chemische Wirkung auf einander ausüben 289
Diffusion der Gase; Mischung von Flüssigkeiten; Absorption der Gase; Löslichkeit fester und flüssiger Körper etc. —
Physikalische Erscheinungen bei chemischen Metamorphosen 296
Verbrennungswärme —
Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der vor einer chemischen Metamorphose vorhandenen, zu den physikalischen Eigenschaften der durch sie erzeugten Körper 299
Formverhältnisse fester organischer Verbindungen 301
Optische Eigenschaften organischer Verbindungen 303
Brechungscoefficient, Circularpolarisation etc. —

Specieller Theil.

Cyanverbindungen 308
Cyanverbindungen des Wasserstofftyps 310
„ „ Wassertyps 344
„ „ Ammoniaktyps 353
Fettkörper . 361
Allgemeine Reactionen —
Verbindungen der einatomigen Kohlenwasserstoffradicale: Θ_nH_{2n+1} (Alkoholradicale) 369

	Seite
Allgemeine Betrachtungen	369
Methylverbindungen	380
Aethylverbindungen	394
Propyl-, Butyl-, Amyl- und Caproylverbindungen	430
Caprylverbindungen	437
Cetylverbindungen	439
Cerylverbindungen	441
Myricylverbindungen	442
Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe	443
Allgemeine Betrachtungen	—
Stickstoffbasen der Alkoholradicale	447
Phosphorbasen „ „	466
Arsenbasen „ „	472
Antimonbasen „ „	484
Wismuthbasen „ „	488
Boräthyl	489
Verbindungen der Alkoholradicale mit einatomigen Metallen	490
Verbindungen der Alkoholradicale mit zweiatomigen Metallen	492
Zink-, Magnesium-, Quecksilberverbindungen	—
Verbindungen der Alkoholradicale mit vieratomigen Metallen	505
Zinnverbindungen. (Blei-, Aluminium-, Wolframverbindungen)	—
Verbindungen der einatomigen Oxykohlenstoffradicale: $\Theta_nH_{2n-1}\Theta$. (Fette Säuren und Abkömmlinge)	514
Allgemeine Betrachtungen	—
Ameisensäure etc.	542
Acetylverbindungen	549
Aldehyd	—
Essigsäure etc.	560
Hydrate der fetten Säuren	590
Anhydride der fetten Säuren	599
Aetherarten der fetten Säuren	600
Chloride, Bromide, Jodide der fetten Säuren	604
Amide der fetten Säuren	605
Aldehyde und Acetone	606
Zweiatomige Kohlenwasserstoffradicale: Θ_nH_{2n}	619
Allgemeine Betrachtungen	—
Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n}	629
Chlor-, Brom- und Jodderivate der Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n}	634
Verbindungen der zweiatomigen Radicale: Θ_nH_{2n}	643
Glycole, etc.	—

Seite

Verbindungen der Radicale Θ_nH_{2n} mit den Elementen der Stickstoffgruppe . . . 658
Sulfurylverbindungen der Radicale: Θ_nH_{2n} . . . 673
Verbindungen der zweiatomigen Oxykohlenwasserstoffradicale: $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$. . . 678
Carbonylverbindungen . . . 681
Kohlenoxyd, Kohlensäure etc. . . . —
Amidartige Verbindungen . . . 687
Allgemeine Betrachtungen . . . —
Amide der Kohlensäure . . . 691
Harnstoff etc. . . . 703
Sulfocarbonylverbindungen . . . 713
Zweiatomige Säuren: $\Theta_nH_{2n}\Theta_3$. . . 729
Betrachtungen über die Ursache des eigenthümlichen Verhaltens dieser Säuren und ihrer Abkömmlinge . . . 731
Glycolverbindungen (Glycolsäure etc.; Sulfoessigsäure) . . . 741
Lactylverbindungen (Milchsäure etc.) . . . 746
Oxybuttersäure, Acetonsäure, Butylactinsäure . . . 754
Leucinsäure . . . 755
Amide der Radicale: $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$. . . 756
Monamide . . . 757
Aminsäuren (Glycine: Glycocoll, Alanin etc. . . . 758

Chemie

der

Kohlenstoffverbindungen.

Allgemeiner Theil.

Begriff, Entstehung und frühere Entwicklung der organischen Chemie.

Unter den verschiedenen Wissenschaften, die sich mit dem Studium der uns umgebenden Körperwelt beschäftigen, sind einige, deren Hauptaufgabe es ist die Naturkörper ihrer äusseren Erscheinung nach zu studiren und den Eindruck darzustellen, den sie auf unsre Sinne hervorbringen. Man fasst diese Disciplinen gewöhnlich unter dem Namen Naturbeschreibung zusammen. Im Gegensatz zu diesen rein descriptiven Disciplinen beschäftigt sich ein andrer Theil der Naturwissenschaft mit der Ermittlung der Ursachen des jetzigen Zustandes der Körper, mit dem Studium der mannigfachen Veränderungen, die wir an ihnen wahrnehmen, und mit der Erforschung der Gesetze, welche diese Veränderungen beherrschen. Diese letzteren Disciplinen bilden die eigentliche Naturwissenschaft.

Solche Veränderungen sind nun entweder mehr äusserer Art, sie betreffen, so zu sagen, nur den Zustand der Materie, und gehören dann in das Gebiet der Physik; oder sie sind tiefer eingehend, es sind wirklich stoffliche Veränderungen der Materie; sie bilden dann den Gegenstand der Chemie. Wir beabsichtigen nicht mit den paar Worten eine erschöpfende Definition von Physik und Chemie zu geben; sie sollen nur das wesentliche Gebiet der beiden Disciplinen andeuten, ohne es abzugrenzen.

Die Chemie ist also die Lehre von den stofflichen Metamorphosen 1.
der Materie. Ihr wesentlicher Gegenstand ist nicht die existirende Substanz, sondern vielmehr ihre Vergangenheit und ihre Zukunft. Die Beziehungen eines Körpers zu dem was er früher war und zu dem was er werden kann bilden den eigentlichen Gegenstand der Chemie.

Dabei kann natürlich eine Beschreibung des bestehenden Körpers, eine Aufzählung seiner physikalischen Eigenschaften nicht umgangen werden, denn diese Eigenschaften dienen uns als Merkmale, an welchen wir einen Körper erkennen und als Kriterien seiner Reinheit; sie sind, so zu sagen, das Signalement der Körper, mit welchen wir umgehen. Obgleich also streng genommen nicht in das Gebiet der eigentlichen Wissenschaft gehörig, müssen sie in das Gebiet der Chemie aufgenommen werden, insofern ein bestehender Körper durch die Gesammtsumme seiner äusseren Eigenschaften charakterisirt wird.

Den Gegenstand dieses Buches bildet nun nicht die Chemie überhaupt, sondern ein specieller Theil derselben, den man gewohnheitsmässig mit dem althergebrachten Namen organische Chemie bezeichnet. Um zunächst darüber klar zu werden, was man unter organischer Chemie versteht und warum man die organische Chemie von der unorganischen unterscheidet, ist es nöthig in raschem Ueberblick die historische Entwicklung unsrer Wissenschaft zu verfolgen; denn alle unsre Ansichten fussen mehr als man gewöhnlich glaubt auf den Ansichten unsrer Vorgänger; das Angeerbte, das durch Erziehung irgend welcher Art Angewöhnte beeinflusst mehr als wir selbst es zugeben wollen unsern Gedankengang und nur zu häufig lässt die Schwierigkeit, die wir darin finden einen gewohnheitsmässig eingeschlagenen Gang der Gedanken zu verlassen uns die einfachsten Beziehungen übersehen.

2. Die organische Chemie ist eine der jüngsten Wissenschaften. Ihre Entwicklung gehört fast ausschliesslich unsrem Jahrhundert an. Kenntnisse in der organischen Chemie, wenn man die vereinzelten Wahrnehmungen aus der organischen Natur so nennen will, sind zwar eben so alt, wie die ersten Beobachtungen chemischer Thatsachen überhaupt. Einzelne organische Substanzen gehören sogar gerade zu den am frühesten gekannten Körpern. Die erste Säure z. B., welche die Alten kannten, war eine organische Säure, der Essig; eine organische Substanz, der Galläpfelauszug, war das erste Reagens; die ersten Salze, die man künstlich erzeugte, waren Salze einer organischen Säure; die Gährung, die Destillation (des Terpentinöls), die Verseifbarkeit der Fette durch Alkalien gehören zu den am längsten bekannten Beobachtungen. Ein Unterschied zwischen organisch und unorganisch wurde in jenem Kindheitsalter der chemischen Wissenschaft, in der Periode des Alterthums, natürlich nicht gemacht; waren der bekannten chemischen Thatsachen doch so wenige, dass man sie nicht einmal unter gemeinschaftlichem Gesichtspunkt zusammen fasste.

Während des Mittelalters in der Periode, die man als Zeitalter der Alchemie (400—1500) bezeichnet und deren höchstes Streben das Auffinden des Stein's der Weisen war, waren die Untersuchungen wesentlich auf Mineralsubstanzen beschränkt, indessen bemühte man sich ebenso, wenn gleich weniger häufig, den Stein der Weisen aus organi-

schem Material darzustellen wie aus unorganischem. Man unterschied in keiner Weise organische und unorganische Körper, man theilte vielmehr die Chemie ein nach den verschiedenen Operationen, in die Lehre von der Calcination, der Putrefaction, der Exaltation etc. Auch in thatsächlicher Hinsicht schritt die organische Chemie nur langsam voran; man isolirte den Weingeist und gewann durch Destillation eine Anzahl ätherischer Oele etc.

Auch die folgende Periode, die der medicinischen Chemie (1500—1660) war für Erkenntniss organischer Verbindungen wenig fördernd. Den Jatrochemikern, wie man die Chemiker von medicinischer Richtung dieser Periode nennt, war es weniger um Darstellung reiner Substanzen als um Bereitung der wirksamen Principien in arzneilich verwendbarer Form zu thun. Daher sind der neu entdeckten Thatsachen verhältnissmässig wenige. Man stellte aus dem Benzoeharz die Benzoesäure, aus dem Bernstein die Bernsteinsäure dar, man kannte den Holzessig und das Aceton, man isolirte den Milchzucker und bereitete Schwefeläther. Zwischen organischen und unorganischen Substanzen machte man keinen Unterschied. Man stellte den Essig in dieselbe Reihe mit den Mineralsäuren; der Weingeist (Spiritus vini) stand neben dem Zinnchlorid (Spiritus Libavii), das Chlorantimon oder die Antimonbutter stand neben der Kuhbutter. Man classificirte die Körper einfach nach ihren alleräusserlichsten Eigenschaften ohne auf Vorkommen oder chemische Natur weiter Rücksicht zu nehmen. Während die Chemiker jener Periode, welche sich mit Darstellung metallischer Präparate beschäftigten, mit nüchternem Fleiss eine Masse der wichtigsten Thatsachen zu Tage förderten, ergingen sich die eigentlichen Jatrochemiker fast ausschliesslich in Speculationen, die zum Theil zwar geistreich aber doch für Förderung der Wissenschaft nur von untergeordnetem Nutzen waren.

Diesem Umstand ist es wesentlich zuzuschreiben, dass man in der folgenden Periode, in dem Zeitalter der phlogistischen Theorie (1660—1770) ebenfalls anorganisches Material mit besonderer Vorliebe bearbeitete; hatten doch die Vorgänger in der Richtung wichtige und verwerthbare Resultate gewonnen, während das Streben der mit organischem Material arbeitenden Jatrochemiker meist ohne Erfolg geblieben war. Indessen verdienen doch die zu Ende der Periode der Phlogistontheorie von Bergmann (1735—1784) und besonders von Scheele (1742—1786) ausgeführten Untersuchungen besondrer Erwähnung, indem sie eine grosse Anzahl wichtiger Thatsachen der organischen Chemie zu Tage förderten. Von besonderem Interesse ist es, dass schon zu Beginn dieser Periode Lemery in seinem Cours de chimie (1675) die mine- 3.
ralischen Substanzen von den vegetabilischen und animalischen unterschied; dass also damals zuerst die Unterscheidung auftrat, welche die Trennung von anorganischer und organischer Chemie veranlasste. Indessen erschien schon den eigentlichen Begründern der Phlogistontheo-

rie: *Becher* (1635—1682) und *Stahl* (1660—1734) die Eintheilung der chemischen Verbindungen einzig nach ihrem Ursprung zu unwissenschaftlich; sie bemühten sich daher für die Substanzen, welche in den verschiedenen Naturreichen vorkommen, auch eine Verschiedenheit der Zusammensetzung nachzuweisen. So meinte *Becher*: „die Elemente seien zwar in den verschiedenen Reichen dieselben aber sie seien in den vegetabilischen und animalischen Substanzen auf eine *verwickelte*, in den mineralischen Substanzen dagegen auf *einfache* Art zusammengefügt.“ *Stahl* seinerseits suchte den Unterschied in der Verschiedenheit der Bestandtheile; „in den mineralischen Substanzen, so meinte er, herrsche das *erdige*, in den vegetabilischen und animalischen das *wässrige* und das *brennbare Princip* vor.“

So sehen wir also im siebzehnten Jahrhundert schon alle die Ansichten über den Unterschied der organischen Substanzen von den unorganischen auftreten, die seitdem und bis auf die allerneueste Zeit in mannigfachen Veränderungen freilich, aber dem Princip nach sich gleichbleibend abwechselnd vorgebracht und vertheidigt wurden.

Wie für die Chemie überhaupt so begann auch für die organische Chemie ein neuer Tag mit *Lavoisier* (1743—1794). Erst nach dem Umsturz der Phlogistontheorie, nach der Entdeckung des Sauerstoffs, nach der Ermittlung der Zusammensetzung des Wassers und der Kohlensäure konnte durch Lavoisier, den Begründer der jetzigen Chemie, die Zusammensetzung der organischen Verbindungen ermittelt und ein Unterschied in der Zusammensetzung der Substanzen, welche aus der leblosen und
4. aus der belebten Natur stammen, aufgefunden werden. Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff hatte Lavoisier als Bestandtheile der (und wie er glaubte aller) aus dem Pflanzen- und Thierreiche stammenden Stoffe erkannt; dies führte ihn zu der Ansicht: „die vegetabilischen Substanzen enthalten diese drei Elemente, die animalischen dazu noch Stickstoff und bisweilen Phosphor und Schwefel.“ — Indessen fand er doch selbst, dass ein scharfer Unterschied in der Weise nicht gemacht werden könne. Während er einerseits nach dem von Stahl zuerst benutzten Princip die Verschiedenheit der Bestandtheile als massgebend betrachtete, behielt er gleichwohl die von Lemery eingeführte Bezeichnung: mineralisch, vegetabilisch und animalisch bei und suchte gleichzeitig, nach Bechers Beispiel, die Ursache der Verschiedenheit in der mehr oder weniger complicirten Zusammensetzung, indem er hervorhob *): „bei den Mineralsubstanzen sei der mit dem Sauerstoff verbundene Theil meist einfach, bei den vegetabilischen und animalischen Substanzen dagegen stets zusammengesetzt, und zwar bei den vegetabilischen stets aus Wasserstoff und

*) Traité élémentaire de Chimie. 1793. I. 124 u. 125.

Kohlenstoff, bei den animalischen meist aus Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und Phosphor."

Mit Lavoisier beginnt in der Chemie eine neue Periode, die man das *Zeitalter der quantitativen Forschung* genannt hat. Waren bis zu Lavoisier's Zeit die Bestrebungen der Chemiker wesentlich der anorganischen Chemie, zugewandt, so dass die Kenntnisse in der organischer Chemie im Vergleich mit der Länge der Zeit und mit den in unorganischen Chemie gemachten Entdeckungen, sich nur wenig vermehrt hatten, so wandte sich jetzt bald eine grössere Anzahl von Chemikern mit besonderer Liebhaberei der organischen Chemie zu. Lavoisier's Arbeiten hatten Bahn gebrochen; sie hatten namentlich eine Methode der Analyse angebahnt, die bald von Gay Lussac und Thenard, von Saussure und von Berzelius verbessert wurde, um dann unter Liebig's Händen einen solchen Grad von Einfachheit und Präcision zu gewinnen, dass die späteren Jahrzehente für einzelne Fälle zwar Modificationen beifügen, die Methode im Allgemeinen aber nur beibehalten konnten. Von jetzt an, seit Beginn unsres Jahrhunderts also, machte, wie die Chemie überhaupt, so namentlich die *organische Chemie* ungemein rasche Fortschritte. Die bekannten Thatsachen mehrten sich bald so, dass man eine Trennung der Chemie in zwei Theile einzuführen genöthigt war. Während die früheren Chemiker organische und anorganische Körper zwar unterschieden, aber doch in einer zusammenhängenden Wissenschaft abgehandelt hatten, trennte man jetzt die Chemie in zwei Disciplinen, die man als *anorganische* und *organische* Chemie unterschied. Es ist unmöglich *alle* die Ansichten aufzuzählen, welche über den Unterschied von organisch und unorganisch jetzt aufgestellt wurden; wir begnügen uns vielmehr damit *einzelne* jener Ansichten als Repräsentanten der übrigen hier hervorzuheben.

Zunächst werden wir dabei die Ueberzeugung gewinnen, dass der 5.
Standpunkt der Frage jetzt ein völlig andrer ist als früher. Hatte man früher, wo die Chemie doch eigentlich einen Theil der beschreibenden Naturwissenschaften ausmachte, mit Recht einen Unterschied, ja fast einen Gegensatz, gesehen zwischen Körpern aus dem Mineralreich und solchen aus dem Pflanzen- und Thierreich, also mit Recht in organisch und unorganisch getrennt, oder wenigstens unterschieden; so wurde jetzt, wo die Chemie als selbstständige Wissenschaft aufzutreten begann, wo sie sich immer mehr ihrer eigentlichen Aufgabe: die Metamorphosen des Stoffs und die dabei stattfindenden Gesetze zu ermitteln, bewusst ward, eine Trennung der Körper einzig nach dem natürlichen Vorkommen eigentlich widersinnig. Man konnte nicht mehr Körper, die sich in allen Eigenschaften ähnlich waren, trennen, weil sie in verschiedenen Naturreichen aufgefunden waren; man konnte ebensowenig verschiedenartige Körper zusammenstellen, weil sie zufällig gleiches Vorkommen zeigten. Was früher als einzige oder doch als hauptsächliche Aufgabe der Chemie betrachtet worden war, trat jetzt mehr und mehr in den Hintergrund. Die Disciplinen, welche früher als

Beschreibung der aus vegetabilischem und animalischem Material erhaltenen Substanzen den Hauptgegenstand der organischen Chemie ausgemacht hatten, lösten sich immer mehr von der nach andrer Richtung hin sich weiter ausbildenden eigentlichen Chemie los und entwickelten sich als bis zu einem gewissen Grad selbstständige Disciplinen, als Theile der Pflanzen- oder Phytochemie und der Thier- oder Zoochemie, weiter, ganz ähnlich wie es in Bezug auf specielle Verwendung andre Disciplinen: die pharmaceutische, die technische, die landwirthschaftliche Chemie etc. thaten. Neben allen diesen speciellen Disciplinen und als Grundlage aller trat die reine Chemie als besondere Wissenschaft auf. Aber auch in dieser hatte sich durch die vereinigte Thätigkeit einer fortwährend wachsenden Zahl von Chemikern die Anzahl der bekannten Thatsachen so gemehrt, dass eine Trennung nöthig schien; nöthig — nur im Interesse der Uebersichtlichkeit und zur Erleichterung des Studiums. Darin liegt der Unterschied des jetzigen Standpunktes gegenüber dem früheren; während man früher theilte, weil man eine Grenze sah, sucht man jetzt nach einer Grenze, weil man von der Zweckmässigkeit der Theilung überzeugt ist.

6. Man theilt also die Chemie in zwei grössere Abschnitte; und wenn man für dieselben die Namen unorganische und organische Chemie gebraucht, wenn man in die eine wesentlich die dem Mineralreich, in die andre hauptsächlich die dem Pflanzen- und Thierreich entnommenen Stoffe setzt, so ist dies einfach ein Anschliessen an die von früher überkommenen Ansichten.

7. Da man bei Bearbeitung vegetabilischen oder animalischen Materials auf ungleich grössere Schwierigkeiten stiess als bei Untersuchung der Mineralien, kam man zu der Ansicht: „dass in der lebenden Natur die Elemente ganz andren Gesetzen gehorchen als in der todten“ (Berzelius Lehrbuch 1827); man definirte die organische Chemie als: „Chemie der Pflanzen- und Thiersubstanzen, oder der Körper, die unter dem Einfluss der Lebenskraft gebildet werden.“ Den Fortschritten der Wissenschaft gegenüber konnte indess diese Ansicht: dass die Verbindungen, welche die Organe der Pflanzen und Thiere zusammensetzen, durch eine eigene, ganz besondere, ausschliesslich den lebenden organisirten Wesen innewohnende, räthselhafte Kraft zusammengehalten werden, nicht Stand halten. Nachdem es gelungen war die direct aus vegetabilischem oder animalischem Material gewonnenen Producte in unendlich mannigfacher Weise umzuwandeln, sah man sich zunächst genöthigt der früheren Definition noch beizufügen: „und der Substanzen, welche aus jenen durch chemische Umwandlung erhalten werden können.“ Immer aber blieb die Ansicht noch herrschend, dass in den chemischen Verbindungen der organischen Natur andre Kräfte thätig seien. Man gab zu, dass der Chemiker die von lebenden Wesen einmal erzeugte organische Substanz durch Anwendung der Kräfte,

über die er willkürlich verfügen kann, in andre ebenfalls noch organische Körper umzugestalten vermöge, aber man bestritt die Möglichkeit organische Substanzen künstlich aus ihren Elementen zu erzeugen. Als es dann 1828 Wöhler gelang den Harnstoff, den man vorher nur als Product des thierischen Organismus kannte und dessen organische Natur desshalb Niemand bezweifelte, aus den Elementen selbst zusammenzusetzen; als man aus Schwefel, Kohlenstoff, Chlor, Wasser und Zink — Essigsäure darstellen lernte (Beispiele von s. g. künstlicher Bildung organischer Stoffe, die seitdem in fast endloser Anzahl aufgefunden wurden), da konnte Niemand mehr im Ernst an einen Unterschied der Kräfte glauben und man bemühte sich andre unterscheidende Merkmale aufzufinden.

Natürlich war es, dass dabei auch die Ansicht Becher's (S. 6), 8.
die auch Lavoisier bisweilen benutzt hatte, in mannigfach veränderter Form wieder auftrat. Die organischen Substanzen, so meinte man, enthalten eine grössere Anzahl von Atomen; aber einfache Zählung ergab bald, dass die einfachsten Körper organischen Ursprungs ebensoviel oder sogar weniger Atome enthalten als die complicirter zusammengesetzten Mineralsubstanzen. Wir finden," sagt dann Berzelius (1814), „dass die anorganischen Körper alle binär, die organischen alle ternär oder quaternär zusammengesetzt sind." Bald indess gab Berzelius selbst diese Ansicht wieder auf, indem er die für die anorganischen Substanzen damals allgemein benutzte Betrachtungsweise auch auf organische Körper anwandte. Die Entdeckung des Cyans und die Beobachtung, dass dieser zusammengesetzte Körper sich den Elementen ähnlich verhält, veranlasste ihn die von Lavoisier schon ausgesprochene Ansicht wieder aufzunehmen und den Unterschied der organischen Körper von den unorganischen darin zu suchen: dass alle unorganischen Körper einfache, alle organischen dagegen zusammengesetzte Radicale enthalten. Man definirte jetzt die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale. Die späteren Betrachtungen werden zeigen, dass auch diese Ansicht jetzt nicht mehr haltbar ist; nicht etwa, weil organische Körper existiren, in welchen man keine zusammengesetzten Radicale annehmen kann, sondern vielmehr, weil mit demselben Recht, mit welchem in den organischen Körpern zusammengesetzte Radicale angenommen werden können, auch in einer grossen Anzahl unorganischer Substanzen zusammengesetzte Radicale angenommen werden müssen.

Waren so alle Versuche zwischen unorganischen und organischen 9.
Körpern einen Unterschied in der Verbindungsweise der Elemente aufzufinden fruchtlos geblieben, so kehrte man jetzt wieder zurück zu der Ansicht von Stahl, die ebenfalls in Lavoisier einen Vertreter gefunden hatte; man hielt die Qualität der Elemente für maassgebend. Lavoisier's Untersuchungen hatten gezeigt, dass alle Substanzen von vegetabilischem

und animalischem Ursprung Kohlenstoff enthalten; alle späteren Analysen hatten diese Erfahrung bestätigt. Es lag also nahe die organische Chemie zu definiren als Chemie der Kohlenstoffverbindungen. Weil aber bei consequenter Durchführung dieser Ansicht eine Anzahl von Kohlenstoffverbindungen, die man in der anorganischen Chemie abzuhandeln gewohnt war und die man gerne auch noch in dieser abgehandelt hätte (Kohlenoxyd, Kohlensäure, Phosgen, Schwefelkohlenstoff, einzelne Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenstoffe), der organischen Chemie hätten zugetheilt werden müssen und weil man eine solche Consequenz scheute, bemühte man sich auf mannigfache Weise diesem Uebelstande abzuhelfen. „Die organischen Körper enthalten alle Kohlenstoff, aber nicht alle Kohlenstoffverbindungen sind organisch," meint Gmelin in seinem ausgezeichneten Handbuch der Chemie; „organisch sind alle die Verbindungen, welche mehr als 1 Atom Kohlenstoff enthalten." So konnte man, und darauf kam es wesentlich an, das Kohlenoxyd, die Kohlensäure, den Schwefelkohlenstoff und das Phosgengas wenigstens in der anorganischen Chemie lassen. Die Untersuchungen der neueren Zeit haben es indess über allen Zweifel erhoben, dass die obengenannten Kohlenstoffverbindungen ebensoviel Kohlenstoffatome enthalten wie die Ameisensäure, der Holzgeist und ihre Abkömmlinge; sie haben gezeigt, dass einzelne jener Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenstoffe ebensoviel Kohlenstoffatome enthalten wie der Alkohol und die Essigsäure; wenn man also der Ansicht ist, dass die Körper nach der Anzahl ihrer Kohlenstoffatome zu gruppiren seien, so können diese Verbindungen jetzt nicht mehr getrennt werden; man muss entweder jene einfachen Kohlenstoffverbindungen in der organischen Chemie abhandeln, oder man muss umgekehrt den Holzgeist und die Ameisensäure und sogar den Alkohol und die Essigsäure den anorganischen Verbindungen zuzählen.

Dass die hier mitgetheilten Ansichten über den Unterschied der unorganischen und der organischen Verbindungen in mannigfacher Weise combinirt, dass ausser ihnen noch zahlreiche andre aufgestellt wurden, bedarf nicht der Erwähnung. Das Mitgetheilte genügt um zu zeigen, dass alle Bemühungen einen solchen Unterschied aufzufinden, vergeblich gewesen sind. Nichtsdestoweniger werden alle diese Ansichten heute noch aufgeführt, häufig sogar mehrere derselben gleichzeitig. Weil man von der Unhaltbarkeit jeder einzelnen Ansicht überzeugt ist, führt man sie alle auf, als ob die Summe von all dem was einzeln genommen unhaltbar ist, dann den Unterschied zwischen organischen und unorganischen Verbindungen klar hervortreten lasse.

10. Wir sind also zu der Ueberzeugung gelangt, dass die chemischen Verbindungen des Pflanzen- und Thierreichs dieselben Elemente enthalten wie die Körper der leblosen Natur; wir haben die Ueberzeugung, dass in ihnen die Elemente denselben Gesetzen folgen; dass also weder in dem Stoff, noch in den Kräften und ebensowenig in der Anzahl oder

in der Art der Gruppirung der Atome ein Unterschied besteht zwischen den organischen und den unorganischen Verbindungen. Wir sehen eine fortlaufende Reihe chemischer Verbindungen, deren einzelne Glieder (wenn man nur die nahe liegenden vergleicht) eine so grosse Aehnlichkeit zeigen, dass naturgemäss nirgends eine Trennung gemacht werden kann. Wenn aber dennoch eine Trennung vorgenommen werden soll, wie sie in der That, einzig im Interesse der Uebersichtlichkeit, vorgenommen werden muss, dann ist diese Trennung an sich nicht natürlich, sie ist rein willkürlich und man kann eben darum die Grenze da ziehen, wo es gerade zweckmässig scheint. Will man dabei so theilen, dass möglichst das, was gewohnheitsmässig in der organischen Chemie abgehandelt wurde, auch jetzt als besonderer Abschnitt abgehandelt werde, so erscheint es am zweckmässigsten, wie dies in neuerer Zeit schon öfter vorgeschlagen wurde, alle Kohlenstoffverbindungen in diesem Abschnitte zusammen zu fassen.

Wir definiren also die organische Chemie als die Chemie 11.
der Kohlenstoffverbindungen. Wir sehen dabei keinen Gegensatz zwischen unorganischen und organischen Verbindungen. Das was wir mit dem althergebrachten Namen organische Chemie bezeichnen und was man zweckmässiger Chemie der Kohlenstoffverbindungen nennen würde, ist vielmehr nur ein specieller Theil der reinen Chemie, den wir desshalb besonders abhandeln, weil die grosse Anzahl und die besondere Wichtigkeit der Kohlenstoffverbindungen ein specielleres Kennenlernen derselben nöthig erscheinen lässt.

Ganz besonders muss dabei hervorgehoben werden, dass die orga- 12
nische Chemie nichts zu thun hat mit dem Studium der chemischen Vorgänge in den Organen der Pflanzen oder der Thiere. Dieses Studium bildet den Gegenstand der physiologischen Chemie. Diese hat es also mit den chemischen Veränderungen, welche innerhalb der lebenden Organismen stattfinden, zu thun und zerfällt, je nachdem sie den chemischen Theil des Lebensprocesses der Pflanzen oder der Thiere behandelt, in Pflanzenchemie oder Phytochemie und in Thierchemie oder Zoochemie.

Zusammensetzung der organischen Verbindungen.

Bestandtheile.

13. Der Kohlenstoff ist der wesentliche und charakteristische Bestandtheil aller s. g. organischen Verbindungen. —

Bei weitem die grösste Anzahl aller und namentlich der in der Natur fertig gebildet vorkommenden Kohlenstoffverbindungen enthält Wasserstoff, eine sehr grosse Anzahl zudem noch Sauerstoff, viele Stickstoff.

Ausser diesen 4 Elementen sind nahezu alle Elemente fähig in kohlenstoff-haltige Verbindungen einzutreten, indessen finden sich solche Verbindungen verhältnissmässig selten fertig gebildet in der Natur.

Man findet häufig noch die früher allgemein angenommene Ansicht ausgesprochen, die organischen Verbindungen enthielten nur die 4 Elemente C, H, O und N; sie unterschieden sich eben darin wesentlich von den unorganischen, bei welchen eine viel grössere Mannigfaltigkeit der Bestandtheile stattfinde. Eine solche Ansicht entspricht nicht dem heutigen Stand der Wissenschaft. Richtig ist, dass die meisten der Substanzen, welche im Organismus der Pflanzen und Thiere erzeugt werden, nur die 4 Elemente, die man desshalb wohl organische Elemente nennt, enthalten; da aber die organische Chemie, der heutigen Auffassung nach, nicht mehr einzig die Aufgabe hat die Bestandtheile der Pflanzen und Thiere zu beschreiben, vielmehr sich mit dem Studium der Eigenschaften und Metamorphosen aller kohlenstoff-haltigen Verbindungen beschäftigt; da es ferner den Chemikern gelungen ist fast alle Elemente, sogar Metalle, in Kohlenstoffverbindungen einzuführen; so ist es einleuchtend, dass die heutige organische Chemie es mit allen oder doch nahezu allen den Elementen zu thun hat, welche Bestandtheile der unorganischen Verbindungen ausmachen und ausserdem mit dem Kohlenstoff, welcher, der heutigen Auffassung nach, der charakteristische Bestandtheil der organischen Verbindungen ist. —

14. Da die 4 Elemente C, O, H und N als Repräsentanten, und zwar als die am häufigsten vorkommenden Repräsentanten ganzer Gruppen von Elementen betrachtet werden können, so ergeben sich die folgenden Combinationen der Bestandtheile organischer Verbindungen:

C + O. Verbindungen von C und O allein kennt man nur zwei: das Kohlenoxyd und die Kohlensäure. Die übrigen oft als Oxyde des Kohlenstoffs aufgeführten Körper: die wasserfreie Oxalsäure, die Mellithsäure, Krokonsäure und Rhodizonsäure sind nur Hypothesen der älteren Theorien.

C + H. Verbindungen, welche nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten, sind in verhältnissmässig grosser Anzahl und von sehr wechselnder Zusammensetzung bekannt. Alle diese Kohlenwasserstoffe haben eine Eigenschaft gemein, sie sind alle ohne Zersetzung flüchtig.

C + H + O. Ungemein gross ist die Anzahl der Verbindungen, welche gleichzeitig Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. In ihren Eigenschaften zeigen diese Verbindungen grosse Mannigfaltigkeit; während ein Theil derselben ohne Zersetzung flüchtig ist, werden andre durch Einwirkung der Hitze zerstört; während viele ein den Metalloxyden oder Oxydhydraten analoges Verhalten zeigen, sind andre entschiedene Säuren, andre völlig indifferente Körper. Die Verhältnisse, nach welchen die Elemente in diesen Verbindungen enthalten sind, sind ungemein wechselnd, indessen enthält keine so viel Sauerstoff, dass durch diesen aller Wasserstoff zu Wasser und gleichzeitig aller Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt werden könnte.

C + N. Das Cyan und das Paracyan sind die einzigen Verbindungen, welche nur Kohlenstoff und Stickstoff enthalten.

C + N + O. Körper von solcher Zusammensetzung sind bis jetzt nicht bekannt. (Die wasserfreie Cyansäure ist wie die wasserfreie Oxalsäure bis jetzt nur hypothetisch; ein in neuester Zeit entdeckter Körper, das Trinitroacetonitril, könnte bei rein empirischer Betrachtung hierher gerechnet werden, ist aber seinem ganzen Verhalten nach eine eigenthümliche Modification (ein Substitutionsproduct) eines Körpers der folgenden Gruppe.

C + N + H. Hierher gehören die Blausäure, eine Anzahl von der Blausäure analogen Substanzen (die s. g. Nitrile) und ferner die organischen, dem Ammoniak ähnlichen, Basen.

C + N + H + O. Die Cyansäure und Cyanursäure, so wie alle Amide organischer Säuren, eine Anzahl künstlicher organischer Basen und die meisten der namentlich in Pflanzen vorkommenden basischen Substanzen (die s. g. Alkaloide) enthalten diese 4 Elemente.

Da diese 4 Elemente als Repräsentanten ganzer Gruppen von Elementen betrachtet werden können, so enthält diese Darstellung eine Uebersicht aller möglichen Kohlenstoffverbindungen.

Diese natürlichen Repräsentanten können (mit Ausnahme des Kohlenstoffs, mit welchem bis jetzt kein andres Element in seinen Ver- 15.
bindungsverhältnissen Aehnlichkeit zeigt) in den Verbindungen, vollständig oder zum Theil, vertreten sein oder vertreten werden durch andre Elemente, die derselben Gruppe zugehören.

Der Wasserstoff kann z. B. vertreten werden durch die ihm analogen Elemente: Chlor, Brom, Jod; so entstehen die den Hydrüren entsprechenden Chloride, Bromide, Jodide und die grosse Anzahl der sogenannten Substitutionsproducte, zu welchen auch die Chlorkohlenstoffe zu rechnen sind.

Der Wasserstoff kann ferner ersetzt sein durch Metalle, so entstehen die zahlreichen Salze organischer Säuren etc. und einige der eigenthümlichen metallhaltigen Verbindungen z. B. das Zinkäthyl.

Der Sauerstoff kann ganz oder theilweise vertreten sein durch die ihm analogen Elemente: Schwefel, Selen, Tellur; so entstehen z. B. die beiden, dem Kohlenoxyd und der Kohlensäure entsprechenden, Schwe-

felkohlenstoffe, die Schwefelverbindungen der s. g. Alkoholradicale u. s. w. und vielleicht auch jene eigenthümlichen im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden dem Eiweiss ähnlichen Substanzen (die s. g. Proteïnkörper), über deren chemische Natur noch so gut wie nichts bekannt ist.

Der Stickstoff kann vertreten werden durch die ihm analogen Elemente: Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth, wodurch die dem Ammoniak und den stickstoffhaltigen organischen Basen analogen Phosphor-, Arsen-, Antimon- und Wismuthbasen erzeugt werden.

16. Da ausserdem noch zusammengesetzte Atomgruppen bisweilen eine den Elementen ähnliche Rolle spielen und diese zu ersetzen vermögen (die aus Stickstoff und Sauerstoff bestehende Nitrogruppe z. B. den H, in den Nitrosubstitutionsproducten); da ferner nicht nur basische organische Substanzen mit unorganischen Säuren salzartige Verbindungen zu erzeugen im Stande sind, sondern da auch eine grosse Anzahl andrer organischer Körper sich mit einigen unorganischen Säuren (mit Schwefelsäure, Phosphorsäure, Arsensäure u. s. w.) zu s. g. gepaarten Verbindungen zu vereinigen vermögen; so ist es einleuchtend, dass schon durch die Natur der in den organischen Verbindungen enthaltenen Elemente eine unendliche Mannigfaltigkeit dieser Verbindungen erzeugt werden kann. Diese Mannigfaltigkeit wird nun dadurch noch vermehrt, dass viele organische Verbindungen, veranlasst durch die eigenthümliche Natur des Kohlenstoffs, eine sehr grosse Anzahl von Atomen enthalten; (so enthält z. B. die Stearinsäure 56, der Wallrath 98, der Hauptbestandtheil des Bienenwachses 140, das Stearin 173 Atome); sie wird weiter noch dadurch vermehrt, dass bei den organischen Verbindungen sehr häufig Fälle von Metamerie, Polymerie und Isomerie vorkommen, sehr häufig also Körper von gleicher Zusammensetzung völlig verschiedene Eigenschaften zeigen.

17. Bei dieser grossen Mannigfaltigkeit und der oft ungemein grossen durch Gleichheit oder Aehnlichkeit der Bestandtheile veranlassten, Aehnlichkeit der organischen Verbindungen kann es nicht überraschen, dass für die allerwenigsten derselben einzelne charakteristische Reactionen existiren, durch welche ein Körper mit Bestimmtheit nachgewiesen werden kann. Während bei der verhältnissmässig beschränkten Anzahl unorganischer Verbindungen für die meisten derselben so charakteristische Merkmale aufgefunden werden konnten, dass wenige Versuche ausreichen, um die Natur und Zusammensetzung eines Körpers festzustellen; gibt es nur äusserst wenig organische Substanzen deren Nachweis durch wenige Reactionen möglich ist; in den meisten Fällen ist es nöthig die Substanz in reinem Zustand darzustellen, ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften zu ermitteln und namentlich ihre Elementarzusammensetzung festzustellen. Gerade der Umstand, dass die quantitative Bestimmung der Bestandtheile nicht nur für Untersuchung neu entdeckter, sondern sehr

häufig auch als Erkennungsmittel schon längst bekannter Substanzen nöthig ist, verleiht den Methoden zur quantitativen Bestimmung der Elemente in organischer Verbindung, der s. g. Organischen Elementaranalyse, besondere Wichtigkeit.

Organische Elementar-Analyse.

Quantitative Analyse.

Prüfung auf Kohlenstoff. Alle organischen Verbindungen sind brennbar; unter günstigen Bedingungen verbrennt aller Kohlenstoff zu Kohlensäure, aller Wasserstoff zu Wasser. Mangelt es bei der Verbrennung an Sauerstoff, oder ist die Hitze nicht hoch genug, so bleibt die Verbrennung oft unvollständig und es bildet sich eine schwarze verkohlte Masse. Die Bildung solcher Kohle, oder auch das vorübergehende Schwärzen während der Zersetzung durch Hitze ist ein Zeichen von der Anwesenheit von Kohlenstoff. Indessen liefern nicht alle organischen Verbindungen beim Erhitzen eine solche Kohle; viele derselben sind ohne Zersetzung flüchtig (setzen aber dann meist beim Durchleiten ihrer Dämpfe durch glühende Röhren Kohle ab), andre werden beim Erhitzen zwar zerstört aber ohne Abscheidung von Kohle. Das Verkohlen ist also immer ein Zeichen der Anwesenheit von Kohlenstoff, das Nicht-schwarzwerden beweist dagegen nicht die Abwesenheit des Kohlenstoffs. Am sichersten wird die Anwesenheit von Kohlenstoff daran erkannt, dass man die Substanz mit einem leicht reducirbaren Metalloxyd (mit Kupferoxyd z. B.) erhitzt und die gebildete Kohlensäure mittelst Kalk- oder Barytwasser nachweist. 18.

Prüfung auf Wasserstoff. Tritt bei dieser Verbrennung der sorgfältig getrockneten Substanz mit trocknem Kupferoxyd Wasser auf, so enthielt die Substanz Wasserstoff.

Prüfung auf Stickstoff. Zur Prüfung auf Stickstoff kocht man entweder die organische Substanz mit Kalilauge oder glüht dieselbe mit einem Alkalihydrat (am besten Natronkalk). Wird dabei Ammoniak gebildet, welches am Geruch, an der alkalischen Reaction und der Bildung weisser Nebel mit Salzsäure leicht erkannt wird, so ist die Gegenwart von Stickstoff erwiesen. Empfindlicher ist die folgende von Lassaigne vorgeschlagene Methode. Man erhitzt die zu prüfende Substanz in einem Röhrchen mit metallischem Kalium oder Natrium, treibt, nachdem die meist mit einer Art von Verpuffung vor sich gehende Reaction stattgefunden hat, durch längeres Erhitzen den Ueberschuss des Alkalimetalles weg und löst den Rückstand in Wasser; man setzt dann etwas Eisenoxydoxydulsalz (an der Luft oxydirte Lösung von Eisenvitriol) zu und übersättigt mit Salzsäure; bleibt dabei ein blaues Pulver (oder Flocken) 19.

von Berlinerblau ungelöst, so enthielt die angewandte Substanz Stickstoff. Diese Reaction ist ungemein scharf und lässt die geringsten Mengen von Stickstoff noch auffinden. Bei sehr geringem Stickstoffgehalt tritt bei dem Ansäuern eine oft vollständig scheinende Lösung ein, aber die mehr oder minder grünlich gefärbte Flüssigkeit setzt dann bei längerem Stehen Berlinerblau ab. Viele stickstoffhaltige Substanzen zeigen beim Verbrennen für sich den eigenthümlichen unangenehmen Geruch, der beim Verbrennen von Horn und Haaren auftritt und dadurch bekannt ist.

20. **Prüfung auf Sauerstoff.** Die Gegenwart von Sauerstoff in organischen Verbindungen kann bis jetzt nicht direct nachgewiesen werden; nur die quantitative Bestimmung aller andern Elemente gibt Aufschluss darüber, ob eine Substanz Sauerstoff enthält oder nicht.

21. **Prüfung auf andre Elemente.** In einer grossen Anzahl organischer Verbindungen zeigen die Elemente nicht mehr die Reactionen, durch welche sie in unorganischen Verbindungen nachgewiesen werden.

Die Chloride der organischen Basen und einige mit Wasser zersetzbaren Chlorverbindungen (z. B. Acetylchlorid) geben zwar mit Silbersalzen die gewöhnliche Reaction, aber die Chloride der s. g. Alkoholradicale und alle Chlor, Brom oder Jod enthaltenden Substitutionsproducte werden durch Silberlösung nicht gefällt. Ebenso zeigen die unorganischen Säuren in den salzartigen Verbindungen mit organischen Basen die für sie charakteristischen Reactionen, sie werden aber durch dieselben Reactionen in einer Anzahl andrer Verbindungen, in den Aetherarten, den s. g. gepaarten Säuren etc. nicht nachgewiesen, (der Schwefelsäureäther und die gepaarten Schwefelsäuren geben z. B. mit Barytsalzen keine Fällung von schwefelsaurem Baryt). In ähnlicher Weise sind die Metalle in den salzartigen Verbindungen mit organischen Säuren in der Regel durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar, in andern Verbindungen dagegen werden sie durch dieselben Reagentien nicht ermittelt.

In allen diesen Fällen ist es nöthig, die organische Substanz durch Oxydation oder durch Hitze zu zerstören, bevor man die gewöhnlichen Reagentien in Anwendung bringt. Da sich bei solcher Erhitzung viele organische Verbindungen ohne Zersetzung verflüchtigen, andre unter den Zersetzungsproducten auch die aufzufindenden Bestandtheile entweichen lassen, so ist es meistens nothwendig die zu prüfende Substanz mit einer unorganischen Base (Aetzkalk, kohlensaures Kali u. s. w.) zu glühen, bisweilen bei gleichzeitigem Zusatz oxydirender Körper (Salpeter, Chlorsaures Kali, Quecksilberoxyd).

Ein Gehalt an Chlor oder Brom wird z. B. ermittelt, indem man die organische Substanz mit reinem, namentlich chlorfreiem Kalk glüht, die möglichst weissgebrannte Masse in verdünnter Salpetersäure löst und Silberlösung zufügt.

Die Gegenwart von Schwefel oder von Phosphor wird am besten ermittelt, indem man die organische Substanz mit kohlensaurem Kali oder Natron, welchem man Salpeter, chlorsaures Kali oder Quecksilberoxyd *) zusetzt, glüht

*) Bei Anwendung von Salpeter oder chlorsaurem Kali treten, wenn die oxy-

und in der Lösung des weissgebrannten Glührückstandes auf Schwefelsäure (mittelst Chlorbarium) und auf Phosphorsäuse (mittelst Magnesiasalz und Ammoniak) prüft. .Ein Gehalt an Schwefel kann bisweilen nachgewiesen werden, indem man den organischen Körper mit Salpetersäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali oxydirt; in vielen Fällen lässt sich indess auf die Weise keine vollständige Zerstörung der organischen Substanz erreichen. Viele, aber nicht alle, schwefelhaltigen Substanzen geben beim Erhitzen mit Kalihydrat oder kohlensaurem Kali Schwefelkalium; nimmt man diese Erhitzung auf einem Silberblech vor, oder bringt man die geschmolzene Masse auf Silberblech und setzt eine Säure zu, so bildet sich ein schwarzer Fleck von Schwefelsilber.

Nicht flüchtige Substanzen, Metalloxyde namentlich, bleiben beim Glühen meistens zurück, häufig in Verbindung mit Kohlensäure (oder wenn Chlor oder Schwefelsäure etc. zugegen war als Chlormetall oder schwefelsaures Salz); der weissgebrannte Glührückstand, die Asche, wird dann auf gewöhnliche Weise untersucht.

Quantitative Elementaranalyse.

Die quantitative Elementaranalyse hat zur Aufgabe die Gewichtsverhältnisse zu ermitteln, nach welchen die Elemente in organischen Verbindungen enthalten sind. 22.

Gewöhnlich bezeichnet man mit organischer Elementaranalyse nur die Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffs, des Wasserstoffs und des Stickstoffs, weil nur zur Bestimmung dieser Elemente Methoden in Anwendung gebracht werden, welche bei der Analyse unorganischer Verbindungen nicht oder nur selten vorkommen, während alle übrigen Elemente in den Zerstörungsproducten der organischen Substanz nach den gewöhnlichen analytischen Methoden bestimmbar sind.

Bestimmung des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs.

Weder der Kohlenstoff noch der Wasserstoff können als Elemente aus organischen Verbindungen abgeschieden und so bestimmt werden. Es ist indess einleuchtend, dass derselbe Zweck erreicht wird, wenn man beide Elemente in Verbindungen von bekannter Zusammensetzung überführt und aus der genau bestimmten Menge dieser Verbindungen die Menge der in der Substanz enthaltenen Elemente berechnet. Alle Methoden, welche seit Lavoisier, dem Begründer der organischen Elementaranalyse, bis auf unsre Zeit in Anwendung gebracht worden sind, beruhen darauf, dass bei vollständiger Verbrennung einer organischen Substanz aller Kohlenstoff in Kohlensäure, aller Wasserstoff in Wasser verwandelt wird. 23.

dirende Substanz nicht mit hinlänglich viel kohlensaurem Salz verdünnt ist, leicht Explosionen ein.

24. Lavoisier verbrannte bei den Analysen organischer Körper, die er 1784—1789 ausführte, eine gewogene Menge der organischen Substanz in einer gemessenen Menge Sauerstoff und bestimmte das Volum der gebildeten Kohlensäure. Indem er dann die dem Volum nach gemessenen Mengen, nach den von ihm bestimmten spec. Gewichten des Sauerstoffs und der Kohlensäure, in Gewichtsmengen umrechnete, konnte er, von der Ansicht ausgehend, dass bei der Verbrennung kein andres Product als Kohlensäure und Wasser gebildet werde, auch die Menge des gebildeten Wassers berechnen. (Das Gewicht der verbrannten Substanz + dem Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs — dem Gewicht der gebildeten Kohlensäure war gleich dem Gewicht des gebildeten Wassers). Die von Lavoisier benutzte Methode der Verbrennung war nur für leichtverbrennliche Substanzen anwendbar; Apparat und Ausführung waren sehr complicirt; indessen sind die von Lavoisier ausgeführten Bestimmungen in einzelnen Fällen überraschend genau, wenn man die directen Ergebnisse der Versuche, statt mit den von Lavoisier angewandten und höchst ungenauen spec. Gewichtszahlen mit den jetzt genau bestimmten specifischen Gewichten berechnet. Inmitten dieser Untersuchung der Wissenschaft durch die Guillotine entrissen (1794) konnte Lavoisier alle die zahlreichen Verbesserungen, die er in seinen Schriften gelegentlich andeutet, nicht selbst in Ausführung bringen. Er hebt schon hervor, dass es wahrscheinlich zweckmässiger sein müsse, statt des gasförmigen Sauerstoffs leichtreducirbare Metalloxyde anzuwenden und dass das gebildete Wasser wohl besser direct durch wasseraufnehmende Substanzen bestimmt werde.

Gay Lussac und Thenard wandten 1810 zuerst, statt des Sauerstoffs einen Körper an, welcher leicht Sauerstoff abgibt; sie bedienten sich des chlorsauren Kalis. Sie verbrannten in einer senkrecht stehenden Glasröhre, deren unteres verschlossenes Ende stark erhitzt war. Das obere Ende der Röhre war durch einen Hahn verschlossen, welcher statt der Durchbohrung nur eine Vertiefung hatte, die das Eintragen des zu Kügelchen geformten Gemenges der Substanz mit chlorsaurem Kali möglich machte, ohne dass gleichzeitig Luft eintrat. Eine an der Seite der Röhre neben dem Hahn angebrachte Gasentwicklungsröhre gestattete, die erzeugten Gase über Quecksilber aufzufangen. Durch Eintragen und Verbrennen einer Anzahl von Kügelchen wurde zuerst die Luft aus dem Apparat verdrängt und durch dasselbe Gasgemenge ersetzt, welches bei der Verbrennung erzeugt wurde; nach dieser Vorarbeit wurde eine gewogene Menge der zu analysirenden Substanz (mit chlorsaurem Kali gemischt und zu Kügelchen geformt) verbrannt, die Gase über Quecksilber aufgefangen und gemessen; die Kohlensäure wurde mit Kali absorbirt und der rückständige Sauerstoff wieder gemessen. Der Kohlenstoff wurde direct aus der Menge der absorbirten Kohlensäure berechnet; den Wasserstoff berechnete man aus dem gebildeten Wasser, dessen Menge man ähnlich wie es Lovoisier gethan hatte fand, indem man die beobachteten Volume nach den spec. Gewichten in Gewichtsmengen umwandelte und dann von der Summe der angewandten Substanz und des aus dem chlorsauren Kali gebildeten Sauerstoffs die Menge der Kohlensäure + dem unverbraucht gebliebenen Sauerstoff abzog. Die von Gay Lussac und Thenard gewonnenen Resultate waren meist sehr genau; aber die Ausführung der Operation war schwierig und erforderte alle Sorgfalt geübter Experimentatoren.

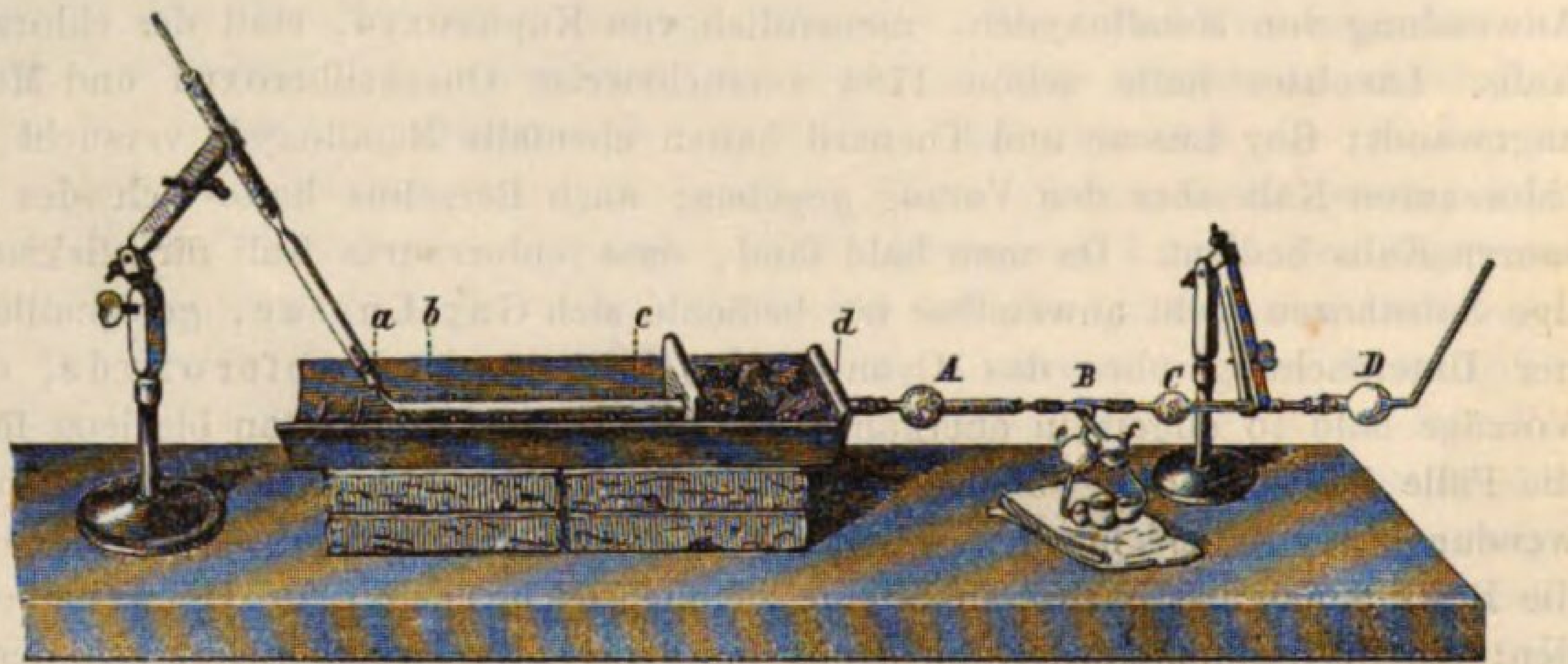
Berzelius mischte das chlorsaure Kali mit Kochsalz und erreichte so, statt der explosionsartigen Verpuffung, eine langsame Verbrennung, die er zuerst in horizontalliegenden Röhren ausführte. Er war ebenso der erste,

der die von Lavoisier schon angedeutete Idee ausführte, indem er das gebildete Wasser mittelst Chlorcalcium absorbirte und aus der Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres direct die Menge des Wassers bestimmte (1814). Die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure fing Berzelius über Quecksilber auf und bestimmte entweder das Volum derselben durch Absorption, oder er brachte einen mit Kali gefüllten Glasapparat in die Glocke, liess so die Kohlensäure absorbiren und bestimmte ihr Gewicht durch die Gewichtszunahme dieses Apparates.

Der nächste grössere Fortschritt der Verbrennungsanalyse bestand in der Anwendung von Metalloxyden, namentlich von Kupferoxyd, statt des chlorsauren Kalis. Lavoisier hatte schon 1784 versuchsweise Quecksilberoxyd und Mennige angewandt; Gay Lussac und Thenard hatten ebenfalls Metalloxyde versucht, dem chlorsauren Kali aber den Vorzug gegeben; auch Berzelius hatte sich des chlorsauren Kalis bedient. Da man bald fand, dass chlorsaures Kali für stickstoffhaltige Substanzen nicht anwendbar ist, bediente sich Gay Lussac, gelegentlich seiner Untersuchung über das Cyan (1815), zuerst des Kupferoxyds, dessen Vorzüge bald so allgemein anerkannt wurden, dass es von da an bis jetzt für alle die Fälle in Anwendung blieb, bei welchen nicht besondere Umstände seine Anwendung unmöglich machen. So war die Verbrennungsanalyse und namentlich die Bestimmung des Wasserstoffs eine ziemlich leicht ausführbare Operation geworden; die Bestimmung des Kohlenstoffs gab, bei grösserer Schwierigkeit der Ausführung, weniger genaue Resultate. Wasserstoff und Kohlenstoff wurden stets etwas zu niedrig gefunden, weil nach beendigter Verbrennung die ganze Röhre mit Verbrennungsproducten gefüllt blieb. Dieser Fehler konnte zwar dadurch annähernd vermieden werden, dass man, wie dies Berzelius schon that, eine im hinteren Ende der Röhre befindliche Menge von chlorsaurem Kali erhitzte und durch den entwickelten Sauerstoff die Verbrennungsproducte verdrängte. So wurden die Resultate genauer, die Ausführung aber schwieriger und der Fehler doch nicht vollständig vermieden, weil man, da die Kohlensäure in einer Glocke über Quecksilber aufgesammelt wurde, keine zur vollständigen Verdrängung hinlängliche Menge von Sauerstoff entwickeln konnte. Es ist Liebig's Verdienst, diesem Uebelstand abgeholfen und die Verbrennungsanalyse bei vollständiger Genauigkeit der Resultate zu einer ausnehmend leicht ausführbaren Operation gemacht zu haben; durch Einführung des nach ihm benannten Kugelapparates, dessen Benützung es möglich macht, nach beendigter Verbrennung einen Strom von Luft durch den Apparat streichen zu lassen und so alle in demselben enthaltenen Verbrennungsproducte zu verdrängen und dieselben ohne Verlust in den vorgelegten mit Chlorcalcium und Kalilauge gefüllten Apparaten aufzusammeln.

Ausführung der Verbrennung. Eine gewogene Menge der 25.
zu analysirenden Substanz wird mit Kupferoxyd gemengt, in einer horizontal liegenden Röhre von schwerschmelzbarem Glase a d, deren hinteres Ende a in eine aufrecht stehende Spitze ausgezogen ist, und die in einem eisernen Verbrennungsofen durch glühend aufgelegte Holzkohlen erhitzt wird, verbrannt. Die gasförmigen Verbrennungsproducte streichen zunächst durch das mit Chlorcalcium gefüllte Rohr A und dann durch den mit Kalilauge gefüllten Kugelapparat B (Kaliapparat). Nach beendigter Verbrennung wird die Spitze a abgebrochen und vermittelst eines an den Kaliapparat angesteckten Saugrohrs D lang-

sam Luft durch den Apparat gesaugt, um alle in demselben noch befindlichen Verbrennungsproducte in die mit Chlorcalcium und Kalilauge gefüllten Apparate zu bringen. Beide Apparate sind vor der Verbrennung gewogen und werden jetzt, nach beendigter Verbrennung, wieder gewogen. Die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohrs gibt die Menge des gebildeten Wassers, die Gewichtszunahme des Kaliapparates die Menge der gebildeten Kohlensäure an.



26. Details der Ausführung. Dass die zu analysirende Substanz vollkommen rein und möglichst trocken sein muss, versteht sich von selbst. Das Trocknen geschieht je nach der Natur der Substanz entweder in einer Glocke über Schwefelsäure (Exsiccator), im luftleeren Raum über Schwefelsäure, im Wasserbad bei 100°, oder im Luftbad bei höheren Temperaturen. Sehr zweckdienlich ist für viele Fälle der von Liebig angegebene Trockenapparat, in welchem die Substanz bei gewöhnlicher oder bei höherer Temperatur durch einen Strom von trockner Luft getrocknet wird.

Das zur Verbrennung dienende Kupferoxyd, meistens durch Glühen von salpetersaurem Kupferoxyd oder durch Glühen von mit Salpetersäure befeuchtetem Kupferhammerschlag dargestellt, muss vor der Anwendung jedesmal getrocknet werden. Es geschieht dies am besten, indem man es in einem bedeckten Tiegel (hessischen Thontiegel) längere Zeit gelinde glüht. Es wird dann noch warm mit der zu analysirenden Substanz gemischt, oder man füllt es heiss in eine Glasröhre ein und lässt es verschlossen erkalten.

Zum Mischen der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd und zum Füllen der Verbrennungsröhre sind zwei verschiedene Methoden in Anwendung. Viele Chemiker mischen nach Liebig's Vorschlag in einer getrockneten Porzellanreibschale und füllen die Mischung durch directes Schöpfen aus dem Mörser in die Verbrennungsröhre. Der von dieser ersten Mischung in der Reibschale bleibende Rest wird wiederholt durch Zusammenreiben mit Kupferoxyd gleichsam verdünnt und auf dieselbe Weise, durch Schöpfen, in die Röhre eingefüllt. Diese Methode des Einfüllens, äusserst bequem in der Ausführung, hat den Nachtheil, dass das Kupferoxyd während der Operation des Füllens leicht etwas Feuchtigkeit anzieht und so eine Vermehrung des in die Chlorcalciumröhre tretenden Wassers, mithin eine Erhöhung des in der Substanz gefundenen Wasserstoffs veranlasst. Dieser Fehler wird vermindert, die Wasserstoffbestimmung fällt also genauer aus, wenn man

nach der von **Bunsen** vorgeschlagenen Methode das Kupferoxyd in einer verschlossenen Röhre erkalten lässt, aus dieser direct in die Verbrennungsröhre einfüllt und das Mengen der Substanz mit dem Kupferoxyd in der Verbrennungsröhre selbst durch einen spiralförmig gewundenen Draht ausführt. In beiden Fällen wird die Röhre so gefüllt, dass das hintere Ende (a b) nur Kupferoxyd, die Hälfte der Röhre etwa (b c) das Gemenge und der vordere Theil (c d) wieder Kupferoxyd enthält. Durch vorsichtiges Aufklopfen der Röhre erzeugt man, bevor man die Röhre in den Verbrennungsofen einlegt, auf der oberen Seite einen Kanal, welcher den durch die Verbrennung erzeugten Gasen freien Durchtritt gestattet.

Dem Chlorcalciumrohr gibt man meist die in der Zeichnung angedeutete Form; viele Chemiker bedienen sich mit Vorliebe U förmiger Chlorcalciumröhren, was indess bei gewöhnlichen Verbrennungen nicht nöthig ist. Das Chlorcalcium darf nicht in geschmolzenem Zustand angewandt werden, weil das geschmolzene immer schwach alkalisch reagirt und desshalb Kohlensäure zurückhalten würde; man verwendet es am zweckmässigsten in dem blasigen Zustand, in welchem es beim Entwässern erhalten wird, gerade ehe es zu schmelzen beginnt.

Die meisten Chemiker verbinden das Chlorcalciumrohr vermittelst eines getrockneten Korks mit der Verbrennungsröhre. **Mitscherlich** zieht die gefüllte Verbrennungsröhre am vorderen Ende aus, steckt den ausgezogenen Theil in ein zu dem Zweck eigens geformtes Chlorcalciumrohr und verbindet mit Kautschuk.

Der Kaliapparat wird meistens noch in der von **Liebig** angegebenen Form angewandt; die Erfahrung hat zur Genüge gezeigt, dass die Zahl der Kugeln und die angewandte Menge von Kalilauge vollständig hinreicht, um alle Kohlensäure zu absorbiren, so dass also eine Vermehrung der Kugeln unnöthig ist. Er wird mit dem Chlorcalciumrohr durch eine Kautschukröhre verbunden und zwar so, dass die grössere Kugel dem Chlorcalciumrohr zugekehrt ist. Die Kalilauge (Natronlauge ist nicht anwendbar) wird am zweckmässigsten von 1,25 — 1,30 spec. Gew. angewandt. Da die in dem Kaliapparat enthaltene Flüssigkeit während der Verbrennung durch das Durchstreichen der trockenen Luft stets etwas Wasser verliert, (wodurch der Kohlenstoff zu niedrig gefunden werden würde), ist es in allen Fällen zweckmässig vor den Kaliapparat noch eine Röhre (C) zu legen, die mit Chlorcalcium oder mit Stücken von festem Kalihydrat gefüllt ist. Die Gewichtszunahme dieser Röhre wird dann zu der Gewichtszunahme des Kaliapparates addirt. Man kann diese mit Kalistückchen gefüllte Röhre auch direct mit dem Kaliapparat verbinden und mit diesem wägen.

Wenn der Apparat vollständig zusammengesetzt ist und man sich davon überzeugt hat, dass alle Verbindungen luftdicht schliessen, erhitzt man zunächst durch glühend aufgelegte Holzkohlen den vorderen mit Kupferoxyd gefüllten Theil der Röhre (c d) und beginnt dann die Verbrennung des Gemenges, indem man von c nach a fortschreitend glühende Kohlen auflegt. Die Verbrennung muss so geleitet werden, dass die Gasentwicklung nie zu rasch geht. Wenn die ganze Röhre mit glühenden Kohlen umgeben ist und wenn selbst nach stärkerem Anfachen der Kohlen alle Gasentwicklung aufgehört hat und die Kalilauge zurückzusteigen beginnt, bringt man den Kaliapparat, der während der Verbrennung so gestellt war, dass f höher stand als e, jetzt, um das Zurücksteigen der Kalilauge zu verhindern, in die umgekehrte Lage. Man entfernt dann die Kohlen von dem hinteren Ende der Röhre, bricht die Spitze ab und saugt vermittelst einer an den Kaliapparat oder an das vor demselben befindliche Kalirohr angesteckten Saugröhre (oder vermittelst eines Aspirators) langsam Luft durch den Apparat, bis alle Verbrennungs-

producte aus der Röhre verdrängt sind. Dabei ist es zweckmässig auf die abgeschnittene Spitze eine Glasröhre aufzusetzen, damit die in die Verbrennungsröhre eintretende Luft nicht aus der nächsten Nähe der glühenden Kohlen genommen werde und zu viel Kohlensäure enthalte. Will man den Zutritt der Kohlensäure und der Feuchtigkeit möglichst ausschliessen, so füllt man diese Röhre mit Aetzkali und Chlorcalcium.

Chlorcalciumrohr und Kaliapparat werden dann abgenommen und bleiben vor dem Wägen noch etwa eine halbe Stunde stehen, um wieder die Temperatur der Luft anzunehmen.

Die Resultate, von nach der Methode ausgeführten Bestimmungen, sind bei richtiger Ausführung fast völlig genau. Der Kohlenstoff wird, wenn kein Kalirohr angewandt wurde, stets etwas zu niedrig (im Durchschnitt 0,1 %) gefunden, bei Anwendung eines Kalirohres dagegen meist etwas zu hoch (0,05% etwa). Der Wasserstoff wird stets etwas zu hoch gefunden (0,1 — 0,2%); die Art und die Schnelligkeit des Einfüllens ist dabei natürlich von nicht unbedeutendem Einfluss.

27. Einfüllen von Flüssigkeiten u. s. w.. Substanzen, deren physikalische Beschaffenheit das Mengen mit Kupferoxyd und das Einfüllen nach der beschriebenen Methode nicht gestatten, machen geringe Modificationen des Verfahrens nöthig. Flüssige und flüchtige Körper füllt man in kleine vorher gewogene Glaskügelchen ein; man bringt eines oder zwei solcher Kügelchen in die Verbrennungsröhre (in die Nähe des hinteren Endes), füllt die Röhre dann mit Kupferoxyd und treibt, während der vordere Theil der Röhre im Glühen gehalten wird, durch vorsichtiges Erhitzen der Stelle, wo das Kügelchen liegt, die Flüssigkeit aus demselben aus. Die Dämpfe werden dann, während sie über das glühende Kupferoxyd streichen, verbrannt. Dabei ist es zweckmässig, statt des pulverförmigen Kupferoxyds kleine Stückchen von durch stärkeres Glühen zusammengesintertem Kupferoxyd anzuwenden. — Statt die Flüssigkeiten in solchen Kügelchen mit offener Spitze in die Verbrennungsrhöre zu bringen, bedient sich Bunsen dünnwandiger Glaskügelchen, welche vollständig mit Flüssigkeit gefüllt und an beiden Enden zugeschmolzen in die Röhre eingebracht werden und bewirkt durch Erwärmen das Bersten der dünnwandigen Kugel.

Flüssige aber nicht-flüchtige Körper (Oele z. B.) werden in kleinen Glasröhren; festere Fette und ähnliche Substanzen in kleinen nachenförmigen Schälchen (von Porzellan oder Glas) gewogen und so in die Verbrennungsröhre gebracht.

28. **Die Natur der zu untersuchenden Substanz macht in manchen Fällen Modificationen dieses Verfahrens nothwendig.**

Für schwerverbrennliche Substanzen z. B. reicht Kupferoxyd als Verbrennungsmittel nicht aus, man bedient sich dann statt dessen des chromsauren Bleioxyds, welches vor der Anwendung durch Erhitzen in einer Porzellanschale getrocknet, im Uebrigen aber wie das Kupferoxyd behandelt wird. Man kann auch dem Kupferoxyd chromsaures Bleioxyd zusetzen oder für sehr schwer verbrennliche Substanzen ein Gemenge von chromsaurem Bleioxyd mit saurem chromsaurem Kali anwenden. — Statt so stärker oxydirende Substanzen anzuwenden, kann man auch die bei der Verbrennung mit Kupferoxyd etwa unverbrannt gebliebene Kohle zuletzt durch einen Strom von Sauerstoffgas vollständig oxydiren. Man entwickelt den Sauerstoff dann entweder in der Röhre selbst aus chlorsaurem oder

besser aus überchlorsaurem Kali; oder man entwickelt denselben ausserhalb der Verbrennungsröhre oder lässt ihn aus einem Gasometer in die Röhre, deren hinteres Ende dann zu einer horizontal liegenden Spitze ausgezogen ist, einströmen.

Stickstoffhaltige Substanzen machen ebenfalls eine Abänderung des Verfahrens nöthig. Bei der Verbrennung solcher Substanzen wird nämlich leicht etwas Stickoxyd erzeugt, welches das Gewicht des Kaliapparates vermehren, also einen Fehler in der Kohlenstoffbestimmung veranlassen würde. Man vermeidet diesen Fehler, indem man, wie dies Gay Lussac schon that, in das vordere Ende der Röhre metallisches Kupfer bringt, welches während der Verbrennung glühend gehalten wird und so das Stickoxyd zerlegt. Man verwendet dazu zu Pfropfen zusammengedrehte Kupferdrehspäne, die man im Wasserstoffstrom reducirt, oder zweckmässiger in Wasserstoff reducirte Stückchen von durch starkes Glühen zusammengesintertem Kupferoxyd.

Auch chlorhaltige Substanzen können mit Kupferoxyd nicht verbrannt werden, weil flüchtiges Kupferchlorür erzeugt wird, welches das Gewicht des Chlorcalciumrohres erhöhen würde. Man verbrennt solche Substanzen am besten mit chromsaurem Bleioxyd oder man legt bei Verbrennungen mit Kupferoxyd in den vorderen Theil der Röhre Stückchen von chromsaurem Bleioxyd.

Schwefelhaltige Substanzen geben beim Verbrennen mit Kupferoxyd schweflige Säure. Man schaltet um diese zu entfernen zwischen das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat eine Röhre ein, die mit völlig getrocknetem braunem Bleihyperoxyd gefüllt ist.

Hinterlässt die zu untersuchende Substanz eine alkalische Asche, so wird bei der Verbrennung mit Kupferoxyd ein Theil der gebildeten Kohlensäure von der Asche zurückgehalten; auch in diesem Fall wird zweckmässig chromsaures Bleioxyd als Oxydationsmittel angewandt.

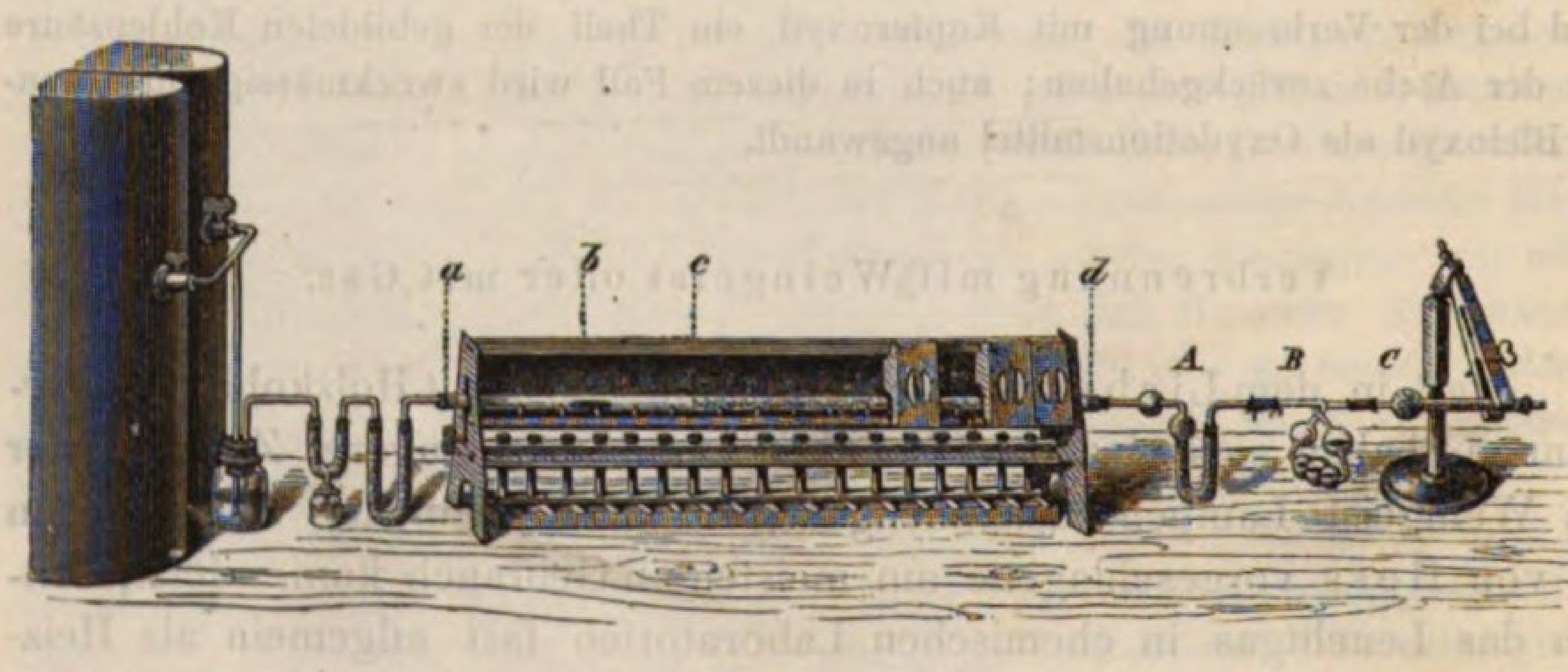
Verbrennung mit Weingeist oder mit Gas.

Statt in dem Liebig'schen Verbrennungsofen mit Holzkohlen zu ver- 29.
brennen, haben sich einzelne Chemiker schon vor längerer Zeit eigener aus Weingeist-Lampen zusammengesetzter Oefen bedient, von welchen der von Hess vorgeschlagene am meisten in Gebrauch kam. Jetzt, seitdem das Leuchtgas in chemischen Laboratorien fast allgemein als Heizmaterial verwendet wird, bedient man sich häufig der Gasöfen. Solche Gasöfen zu Verbrennungsanalysen sind nun von verschiedenen Chemikern in sehr verschiedenen Formen angegeben worden, der Gebrauch hat sich indess bis jetzt für keinen derselben bestimmt entschieden. Wir geben desshalb keine Beschreibung irgend eines dieser Apparate *), müssen aber die Art der Ausführung der Analyse bei Anwendung solcher Oefen näher kennen lernen, weil diese Art der Verbrennung vor der gewöhnlichen Verbrennung mit Holzkohle so viele Vorzüge darbietet, sowohl in Bezug auf Einfachheit der Ausführung als auf Genauigkeit der Resultate, dass

*) Die Zeichnung stellt den von v. Babo angegebenen Gasofen dar.

sie dieselbe voraussichtlich, bis zu einem gewissen Grad wenigstens, verdrängen wird.

Man verbrennt bei Anwendung solcher Oefen in einer auf beiden Seiten offenen Verbrennungsröhre. Das vordere Ende dieser Röhre wird vermittelst eines Korkes mit dem Chlorcalciumrohr A, dem Kaliapparat B und einer mit festem Kalihydrat gefüllten Röhre C in Verbindung gesetzt. Das hintere Ende steht mit zwei Gasometern in Verbindung, von welchen das eine mit Sauerstoff, das andere mit Luft gefüllt ist. Die Art der Aufstellung des Apparates macht es möglich nach Willkühr Luft oder Sauerstoff in die Verbrennungsröhre eintreten zu lassen; beide in völlig trockenem Zustand und frei von Kohlensäure, indem man zwischen die Gasometer und die Verbrennungsröhre ein System von Apparaten einschaltet, in welchen durch Aetzkali und Schwefelsäure alle Kohlensäure und alle Feuchtigkeit zurückgehalten wird. Die Verbrennungsröhre a d wird zu etwa $^2/_3$ mit Kupferoxyd angefüllt (welches man zweckmässig in zusammengesinterten Stückchen anwendet). Der hintere Theil a c bleibt leer. Man erhitzt nun zunächst, um den Apparat zur Verbrennung herzurichten, die ganze Röhre, lässt Luft durchströmen und vertreibt so alle Feuchtigkeit. Nachdem die Röhre erkaltet ist, setzt man bei d das Chlorcalciumrohr, den Kaliapparat etc. an, öffnet bei a und



schiebt die in einem Platinschiffchen gewogene Substanz ein (b). Man erhitzt dann c d zum Glühen. Man erhitzt weiter das hintere Ende bei a, damit keine Destillationsproducte der Substanz sich in diesem Ende der Röhre verdichten können und beginnt nun, während fortwährend ein langsamer Strom von Luft durch den Apparat geht, die Verbrennung, indem man die Stelle b, an welcher sich das Platinschiffchen befindet, allmälich erwärmt. Die Producte der trocknen Destillation der Substanz werden von dem Luftstrom über das glühende Kupferoxyd geführt und da verbrannt. Zuletzt, wenn keine weiteren Destillationsproducte mehr auftreten, bleibt das Platinschiffchen meist mit Kohle gefüllt. Man schliesst dann das Luftgasometer und öffnet den Hahn des Sauerstoffgasometers. Sobald der Sauerstoff in die Verbrennungsröhre eintritt, verbrennt die

Kohle vollständig. Man lässt so lange Sauerstoffgas durch den Apparat gehen, bis alles Kupferoxyd, welches während der Verbrennung reducirt wurde, wieder oxydirt ist; bis also Sauerstoff aus dem Kalirohr c austritt. Man wechselt dann die Gasometer nochmals und lässt längere Zeit Luft durch den Apparat gehen, um allen Sauerstoff, welcher im Chlorcalciumrohr und namentlich im Kaliapparat befindlich ist, zu entfernen, und man wägt endlich, nach etwa halbstündigem Stehen, das Chlorcalciumrohr, den Kaliapparat und die Kaliröhre.

Bei solchen Verbrennungen im Luftstrom ist es nun nöthig, statt der horizontalliegenden Chlorcalciumröhren, U förmige Röhren anzuwenden, weil bei dem verhältnissmässig starken Luftstrom an der oberen Wand der horizontalliegenden Röhre leicht Luft durchgehen könnte, ohne ihre Feuchtigkeit abzugeben, während die Luft in der U förmigen Röhre zuerst abwärts und dann aufwärts getrieben und so sicher vollständig durch das Chlorcalcium getrocknet wird. Es ist weiter nöthig ausser dem Kaliapparat noch eine mit Kalistückchen gefüllte Röhre vorzulegen, weil bei dem lang andauernden trocknen Luftstrom die Kalilauge eine nicht unbedeutende Menge von Wasser abgibt.

Verbrennungen nach dieser Methode geben weit schärfere Wasserstoffbestimmungen, weil der Apparat direct vor der Benutzung vollkommen ausgetrocknet werden kann. Sie gestatten ferner im Platinschiffchen gleichzeitig eine Bestimmung der Aschenmenge auszuführen und die Asche sogar weiterer Untersuchung zu unterwerfen. Sie sind endlich in der Ausführung sehr bequem, weil, wenn der Apparat einmal zusammengesetzt ist, für die einzelne Analyse kaum Vorbereitungen nöthig sind und weil die eine Verbrennung den Apparat gerade in dem Zustand hinterlässt, in welchem er für die nächste brauchbar ist.

Auch Stickstoff oder Chlor enthaltende Körper können in derselben Weise analysirt werden. Man hat dann nur nöthig in den vorderen Theil der Röhre frisch reducirtes metallisches Kupfer oder bei chlorhaltigen Substanzen einige Stücke chromsaures Bleioxyd einzuschieben.

Bestimmung des Stickstoffs.

Enthält eine organische Verbindung Stickstoff, so muss derselbe durch eine besondere Operation bestimmt werden. 30.

Die verschiedenen Methoden zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern können nach den ihnen zu Grunde liegenden Principien in zwei Gruppen getheilt werden. Man verbrennt entweder die organische Substanz mit einem Alkalihydrat und bestimmt die Menge des gebildeten Ammoniaks; oder man verbrennt mit oxydirenden Substanzen und bestimmt die Menge des in Freiheit gesetzten Stickstoffs.

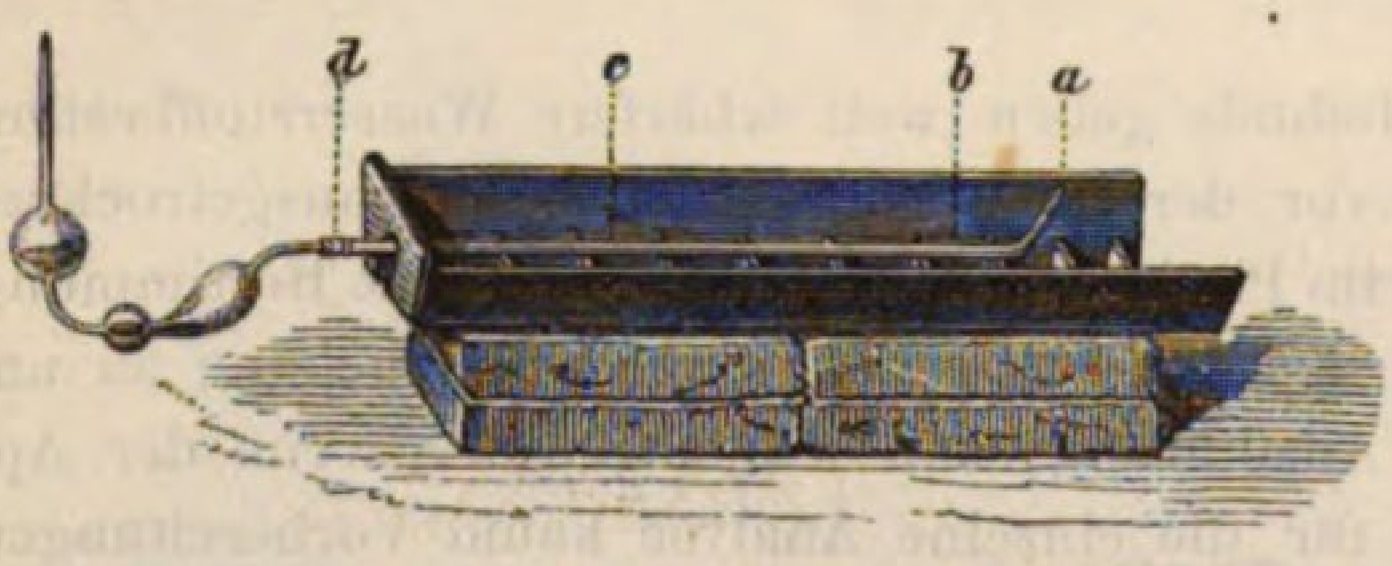
Bestimmung des Stickstoffs als Ammoniak.

Methode von Will und Varrentrapp. Die Methode beruht 31.
darauf, dass stickstoffhaltige organische Substanzen beim Glühen mit einem Alkalihydrat kohlensaures Salz erzeugen, während der Wasserstoff des Hydrats zur Bildung von Ammoniak verwendet wird.

Kohlenstoffreiche Substanzen geben bei solcher Verbrennung anfangs Cyanmetall, bei weiterem Erhitzen wird dieses durch den Ueberschuss des Alkalihydrats ebenfalls zersetzt.

Die Idee, diese von Dumas beobachtete Reaction zur organischen Elementaranalyse zu verwenden, rührt von Berzelius und Wöhler, die Anwendung selbst und die Einführung der ungemein einfachen und scharfen Methode von Will und Varrentrapp her (1841).

32. **Ausführung.** Eine gewogene Menge der organischen Substanz wird mit Natronkalk (1 Theil Natronhydrat auf 2 Theile Aetzkalk) gemischt und in eine Verbrennungsröhre a d so eingefüllt, dass im hinteren Theil (a b) nur Natronkalk, im mittleren (b c) das Gemenge, im vorderen Theil (c d) wieder nur Natronkalk enthalten ist. Ein in das vordere Ende eingeschobener Asbestpfropf verhindert das Uebergerissenwerden feiner Kalktheilchen. Die Röhre wird vermittelst eines Korkes mit einem Glasapparat in Verbindung gesetzt, welcher mit concentrirter Salzsäure gefüllt ist. Man leitet die Verbrennung wie bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs, indem man von c nach a fortschreitend durch glühend aufgelegte Holzkohlen erhitzt. Wenn die Verbrennung beendigt ist, bricht man die Spitze der Röhre ab und saugt vermittelst eines an den Glasapparat aufgesetzten Saugrohrs längere Zeit Luft durch den Apparat. Man bestimmt dann die Menge des in der Salzsäure absorbirten Ammoniaks nach einer der zur Bestimmung des Salmiaks gewöhnlich in Anwendung kommenden Methoden. Gewöhnlich entleert man den Inhalt des Glas-Apparates in eine Porzellanschale, wascht mit einem Gemenge von Aether und Alkohol aus, setzt Platinchlorid zu, dampft zur Trockne ein und extrahirt mit einem Gemenge von Aether und Alkohol. Der ungelöste Platinsalmiak wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und in getrocknetem Zustand (100⁰) gewogen.



Bisweilen ist der so erhaltene Platinsalmiak durch öl- oder harzartige Destillationsproducte stark verunreinigt; es ist dann zweckmässiger denselben durch Glühen zu zerstören und das zurückbleibende metallische Platin zu wägen.

Manche Substanzen, z. B. der Indigo, entwickeln beim Glühen mit Natronkalk nicht Ammoniak, sondern dem Ammoniak ähnliche organische Basen. Das Platindoppelsalz kann dann nicht direct gewogen werden; man muss vielmehr das beim Glühen zurückbleibende metallische Platin wägen.

Sehr stickstoffreichen Substanzen setzt man zweckmässig etwas Zucker (oder eine andre stickstofffreie Substanz) zu, um durch die entstehenden Kohlenwasserstoffe etc. das gebildete Ammoniak zu verdünnen und so ein etwaiges Zurücksteigen der Salzsäure zu vermeiden.

Nöllner hat vorgeschlagen, statt der Salzsäure eine Auflösung von reiner

Weinsäure in absolutem Alkohol zur Absorption des Ammoniaks anzuwenden und den in absolutem Alkohol unlöslichen Niederschlag von saurem weinsaurem Ammoniak bei 100° zu trocknen und zu wägen.

Auch durch Titration kann die Menge des gebildeten Ammoniaks bestimmt werden. Peligot absorbirt dasselbe in einer gemessenen Menge Schwefelsäure von bekannter Concentration und bestimmt die überschüssig bleibende Schwefelsäure vermittelst einer titrirten Lösung von Aetzkalk in Zuckerwasser.

Sehr scharfe Resultate gibt das von Mohr *) vorgeschlagene Titrationsverfahren. Man fängt, wie gewöhnlich, das Ammoniak in Salzsäure auf, dampft zur Verjagung der freien Salzsäure im Wasserbad zur Trockne ein, löst den zurückbleibenden Salmiak in Wasser und bestimmt die Menge desselben vermittelst einer titrirten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd. Um dabei die Grenze scharf bestimmen zu können, setzt man der Salmiaklösung einen Tropfen saures chromsaures Kali zu. Es entsteht dann, sobald alle Salzsäure als Chlorsilber gefällt ist, durch den ersten überschüssigen Tropfen von salpetersaurem Silberoxyd ein intensiv gefärbter Niederschlag.

Die Methode von Will und Varrentrapp gibt, bei grosser Einfachheit und Leichtigkeit der Ausführung, ausnehmend scharfe Resultate und wird desshalb fast allgemein, in all den Fällen angewandt, in welchen sie anwendbar ist. Sie passt indessen nicht: für alle die Substanzen, welche den Stickstoff als Salpetersäure enthalten, oder welche durch Einwirkung von Salpetersäure und unter Aufnahme eines Restes der Salpetersäure entstanden sind (s. g. Nitrokörper). Solche Substanzen geben zwar beim Verbrennen mit Natronkalk einen Theil ihres Stickstoffs als Ammoniak, aber die Ammoniakbildung ist stets unvollständig; durch Zusatz von Zucker oder anderen kohlenstoffreichen Substanzen kann die Menge des Ammoniaks vermehrt werden (selbst Salpeter gibt bei solcher Verbrennung Ammoniak), aber niemals wird aller Stickstoff in Form von Ammoniak entwickelt.

Bestimmung des Stickstoffs als Stickstoffgas.

Es ist oben (§. 30) schon erwähnt worden, dass bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen mit oxydirenden Körpern der Stickstoff als Gas abgeschieden wird. Auch wurde bereits darauf aufmerksam gemacht (§. 28), dass dabei häufig etwas Stickoxyd gebildet wird und dass dieses durch metallisches Kupfer zu Stickstoff reducirt werden kann. Bei Bestimmung des Stickstoffs nach einer der folgenden Methoden bringt man desshalb stets in den vorderen Theil der Verbrennungsröhre metallisches Kupfer und erhält dieses während der ganzen Verbrennung im Glühen. Man kann nun entweder die ganze Menge des gebildeten Stickstoffs bestimmen (absolute oder quantitative Methoden); oder man ermittelt 33.

*) Lieb. Jahrb. 1856. S. 718 und 732. — Ann. Chem. Pharm. XCVII. und XCIX. 197.

in den gasförmigen Producten der Verbrennung das Verhältniss des Stickstoffs zur Kohlensäure (relative oder s. g. qualitative Methoden).

Relative Methoden.

34. Methode von Liebig. Man verbrennt ein Gemenge der zu untersuchenden Substanz mit Kupferoxyd und vorgelegtem metallischem Kupfer in einer Verbrennungsröhre, treibt erst durch Verbrennung eines Theiles des Gemenges die im Apparat befindliche Luft einigermassen aus und fängt die bei Verbrennung des übrigen Theiles des Gemenges sich bildenden Gase über Quecksilber in graduirten Röhren auf. Man ermittelt dann für jede einzelne Röhre das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickstoff in folgender Weise. Man bringt die Röhre in einen mit Quecksilber gefüllten Cylinder und liest, während die Röhre so gehalten wird, dass das Quecksilberniveau innerlich und ausserhalb möglichst gleich hoch steht, das Gesammtvolum der Gase ab. Man bringt dann vermittelst einer unten umgebogenen Pipette Kalilauge in die Röhre, lässt durch Schütteln die Kohlensäure absorbiren und misst das Volum des rückständigen Stickstoff. Das Mittel von 6 oder mehr Röhren gibt das Verhältniss von Stickstoff zu Kohlensäure; also von Stickstoff zu Kohlenstoff.

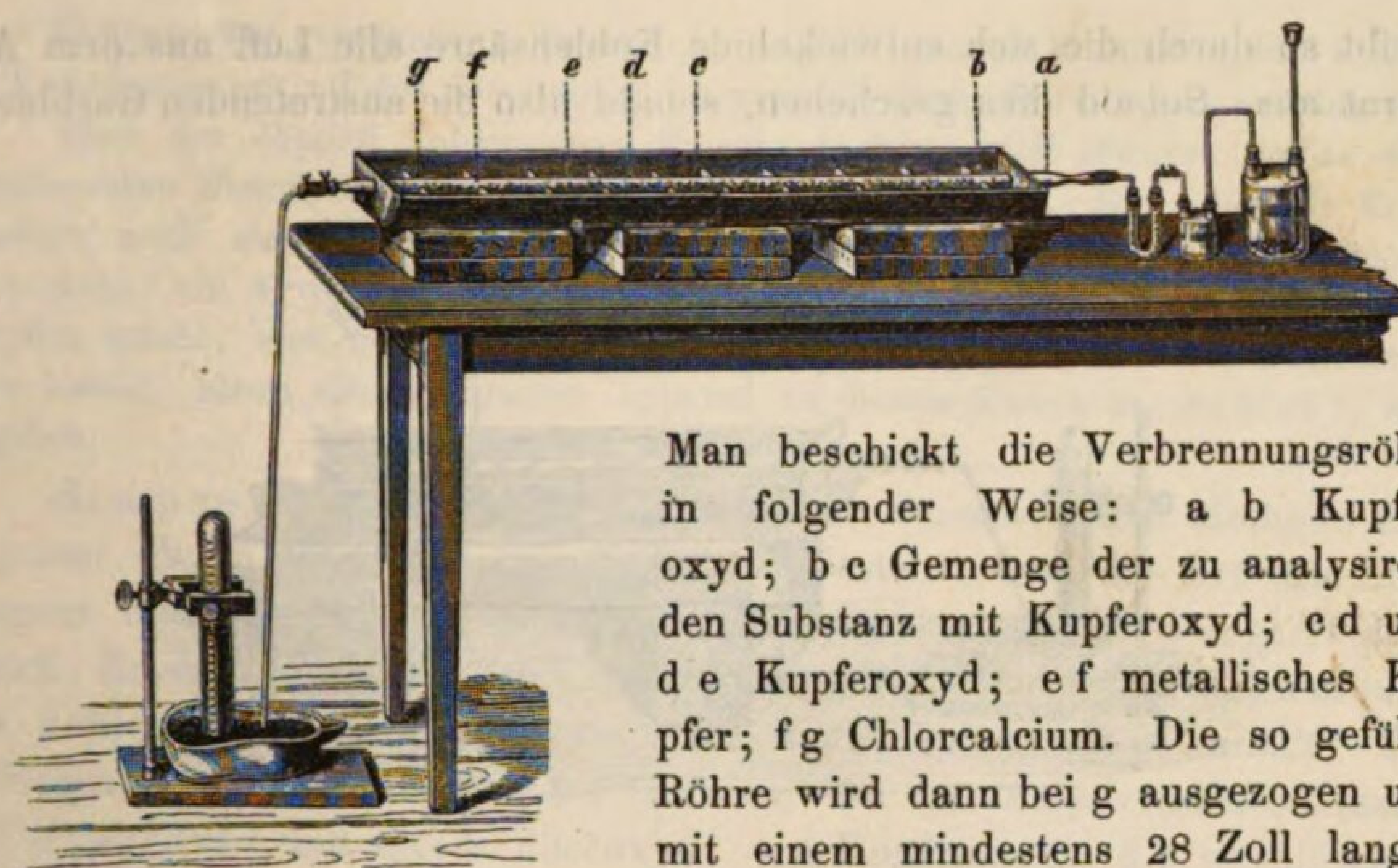
Die Methode setzt, wie alle relativen Methoden, voraus, dass der Kohlenstoff durch eine besondere Bestimmung schon ermittelt ist. Sie gibt erfahrungsmässig für alle die Substanzen, welche auf 1 Atom Stickstoff nicht mehr als 4 Atome Kohlenstoff ($\Theta = 12$) enthalten, hinlänglich genaue Resultate, ist aber für alle Substanzen, welche weniger Stickstoff enthalten, nicht anwendbar.

35. Methode von Bunsen. Bunsen nimmt die Verbrennung in einer auf beiden Seiten zugeschmolzenen Röhre, welche vorher durch Einleiten von Wasserstoff und wiederholtes Auspumpen luftleer gemacht worden war, vor. Die Röhre wird in einem Cylinder von Eisenblech eingelegt und der Zwischenraum mit Gyps, Sand oder Lehm ausgestopft; die so eingepresste Röhre wird dann zum Rothglühen erhitzt. Nach dem Erkalten öffnet man die Röhre unter Quecksilber; fängt die Gase im Eudiometer auf und bestimmt durch Absorption mit Kali die Menge der mit dem Stickstoff gemischten Kohlensäure.

Die Methode gibt ausnehmend scharfe Resultate, bietet aber in der Ausführung so viele Schwierigkeiten dar, dass sie selten in Anwendung kommt. Weit einfacher und ebenfalls genau ist die:

36. Methode von Gottlieb *), eine Verbesserung der von Marchand vorgeschlagenen und von Delbrück beschriebenen Methode.

*) Lieb. Jahrb. 1851. 624. — Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 241.



Man beschickt die Verbrennungsröhre in folgender Weise: a b Kupferoxyd; b c Gemenge der zu analysirenden Substanz mit Kupferoxyd; c d und d e Kupferoxyd; e f metallisches Kupfer; f g Chlorcalcium. Die so gefüllte Röhre wird dann bei g ausgezogen und mit einem mindestens 28 Zoll langen Gasentwickelungsrohr in Verbindung gesetzt. Man leitet dann aus einem bei a angefügten Wasserstoffgasapparat etwa zwei Stunden lang Wasserstoff durch dieselbe und schmilzt bei a zu. Man erhitzt einen Theil des Kupferoxydes (d e) und erzeugt so in der Röhre durch Verbrennung des sie erfüllenden Wasserstoffgases einen luftleeren oder wenigstens sehr luftverdünnten Raum. Wie weit dies geschehen ist, kann leicht durch den Stand des Quecksilbers in der Gasentwickelungsröhre, welche selbst als Barometerröhre wirkt, controlirt werden. Die Verbrennung geschieht dann wie gewöhnlich; die Gase werden in einer graduirten Glocke aufgefangen und in ihnen das Verhältniss des Stickstoffs zur Kohlensäure bestimmt.

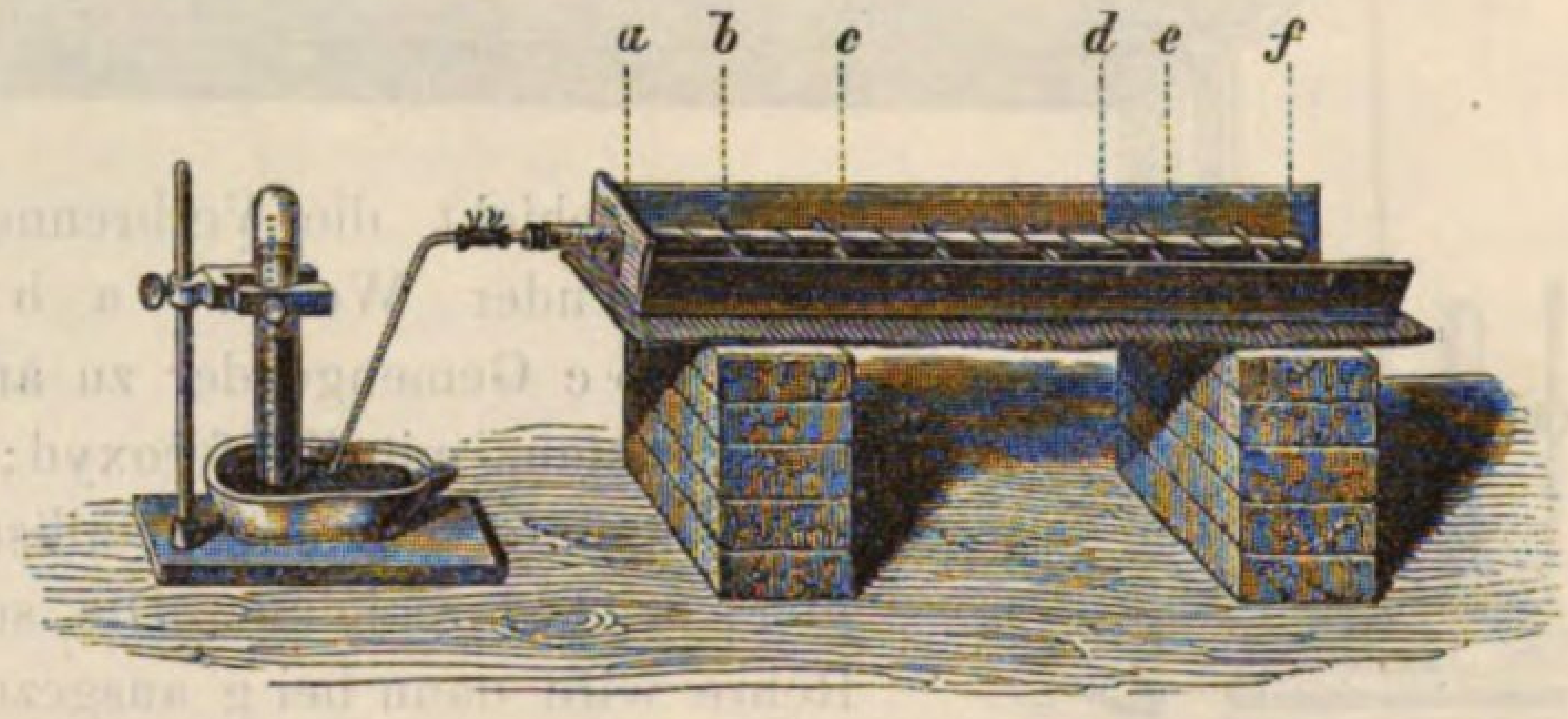
Ausser den hier mitgetheilten Methoden ist noch eine Anzahl von Modificationen beschrieben worden; die mitgetheilten durch die Erfahrung bewährten Methoden genügen, um von der Ausführung solcher relativen Analysen einen Begriff zu geben.

Absolute Methoden.

Wenn der bei der Verbrennung einer gewogenen Menge von Sub- 37.
stanz erzeugte Stickstoff ohne Verlust aufgefangen und genau gemessen werden soll, ist es stets nöthig, einerseits den Apparat vor der Verbrennung vollständig luftleer zu machen, andrerseits nach der Verbrennung den noch in der Röhre enthaltenen Stickstoff vollständig auszutreiben. Beides geschieht durch Kohlensäure, welche man gewöhnlich in der Verbrennungsröhre selbst entwickelt. Am meisten in Gebrauch ist die

Methode von Dumas. Die ziemlich lange Verbrennungsröhre 38.
enthält: e f doppelt-kohlensaures Natron; d e Kupferoxyd; c d Gemenge von Substanz mit Kupferoxyd; b c Kupferoxyd; a b metallisches Kupfer. Man erhitzt zuerst die eine Hälfte des doppelt-kohlensauren Natrons und

treibt so durch die sich entwickelnde Kohlensäure alle Luft aus dem Apparat aus. Sobald dies geschehen, sobald also die austretenden Gasblasen



vollständig von Kalilauge absorbirt worden, beginnt man die Verbrennung, indem man zunächst das metallische Kupfer (a b) und das Kupferoxyd (b c) und dann das Gemenge, wie gewöhnlich von c nach d fortschreitend erhitzt. Die entweichenden Gase werden über Quecksilber in einer graduirten Glasglocke aufgefangen, welche zum Theil mit Kalilauge gefüllt ist. Wenn die Verbrennung beendigt ist, zersetzt man die zweite Hälfte des doppelt kohlensauren Natrons und treibt allen in der Verbrennungsröhre noch befindlichen Stickstoff ebenfalls in die graduirte Glocke. Es bleibt nun noch übrig, die Menge des gesammelten Stickstoffs zu bestimmen. Man bringt zu dem Zweck die mit einer Schale unterfangene Glasglocke in ein grosses mit Wasser gefülltes Gefäss; lässt das Quecksilber und die Kalilauge austreten; hält die Glocke so, dass das Wasser innerhalb und ausserhalb gleich hoch steht und liest das Volum des Stickstoffgases ab. Man beobachtet gleichzeitig die Temperatur des Wassers und den Barometerstand und findet das Gewicht P. der gemessenen Stickstoffmenge nach der Formel:

$$P = 0.001256.\ V.\ \frac{1}{1 + 0,00367.\ t^0} \cdot \frac{B - f}{760}$$

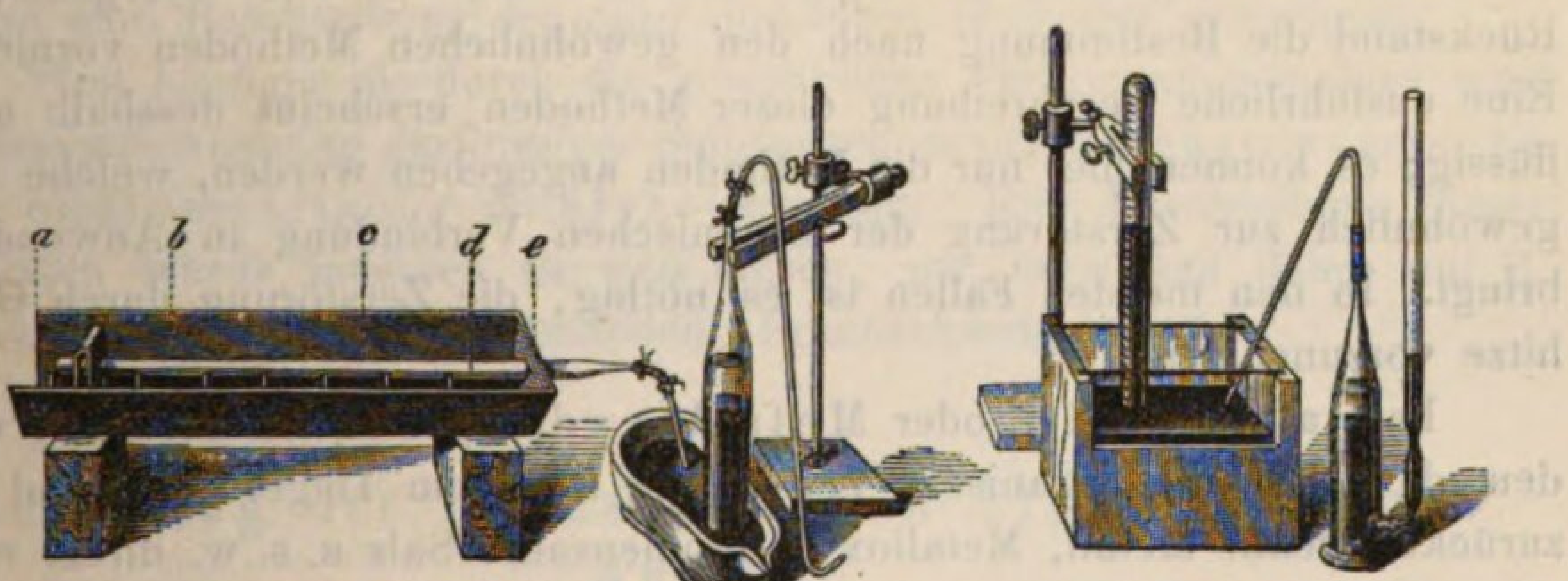
(worin V das beobachtete Gasvolum in Cub. Cent. m.; t^0 die Temperatur des Wassers, B den Barometerstand in Millimetern und f die Tension des Wassers bei der Temperatur t^0 und ausgedrückt in Millimetern, bezeichnet.)

Die Methode von Dumas gibt den Stickstoff meist etwas zu hoch, weil die in dem Apparat enthaltene Luft nie vollständig durch die Kohlensäure verdrängt wird. Kommt es auf grössere Genauigkeit an, so ist es zweckmässig, zwischen der Verbrennungsröhre und dem Gasentwicklungsrohr eine Luftpumpe einzuschalten (wobei natürlich das Gasentwicklungsrohr die Länge einer Barometerröhre haben muss) und durch Auspumpen, oder noch besser durch mehrmals wiederholtes abwechselndes Entwickeln von Kohlensäure und Auspumpen, die Luft möglichst aus dem Apparat zu entfernen. Bei solchen genauen Stickstoffbestimmungen ist es dann aber auch nöthig, statt des einfachen Messens des Stickstoffs über Wasser

(was übrigens für gewöhnliche Zwecke hinlänglich genaue Resultate gibt) diesen im Eudiometer mit all der Genauigkeit zu messen, deren die Gasanalyse fähig ist.

Statt des doppelt kohlensauren Natrons bediente sich Dumas früher des kohlensauren Bleioxyds oder des kohlensauren Kupferoxyds. Man kann die Kohlensäure auch ausserhalb der Verbrennungsröhre in einem besonderen Apparat entwickeln; ein Verfahren, welches sogar ein vollständigeres Austreiben der Luft möglich macht, weil man beliebig lange Kohlensäure durch die Röhre kann strömen lassen. Einen sehr geeigneten Apparat zu diesem Zweck hat Schiel *) angegeben.

Simpson **) hat eine Modification der Dumas'schen Methode an- 39.
gegeben, deren Vortheil wesentlich darin besteht, dass die Art des Auffangens und des Messens des Stickstoffs weit grössere Genauigkeit darbietet. Er entwickelt die zur Verdrängung der Luft dienende Kohlensäure aus kohlensaurem Manganoxydul. Die Verbrennungsröhre enthält: a b kohlensaures Manganoxydul; b c Gemenge der zu analysirenden Substanz mit Kupferoxyd und Quecksilberoxyd; c d Kupferoxyd; d e metallisches Kupfer. Nachdem durch Erhitzen eines Theils des kohlensauren Manganoxyduls alle Luft ausgetrieben worden, verbrennt man wie gewöhnlich und fängt die Gase in dem mit Quecksilber und Kalilauge gefüllten Queck-



silbergasometer auf, aus welchem der Stickstoff dann ohne allen Verlust in ein Eudiometer übergefüllt und mit all den für eudiometrische Messungen nöthigen Cautelen und Correcturen bestimmt werden kann.

Die Bestimmung des Stickstoffs nach der Methode von Dumas (oder einer Modification derselben) ist für alle organische Substanzen, auch für Nitroverbindungen und für salpetersäurehaltige Körper anwendbar, sie kommt indessen, des complicirteren Verfahrens wegen, meist nur in den Fällen zur Anwendung, in welchen die Methode von Will und Varrentrapp nicht anwendbar ist.

In einzelnen seltenen Fällen lässt sich indessen der Stickstoff auch nach dieser Methode nicht bestimmen, weil die Bildung von Stickoxyd

*) Lieb. Jahrb. 1855. 795. — Silliman's american journal. [2] XX. 221. —
**) Ann. Chem. Pharm. XCV. 63.

nicht vollständig vermieden werden kann; man muss dann aus dem erhaltenen Gasgemenge das Stickoxyd mittelst schwefelsauren Eisenoxyduls absorbiren und mit in Rechnung bringen *).

Bestimmung des Sauerstoffs.

40. Zur Bestimmung des Sauerstoffs in organischen Substanzen ist bis jetzt keine directe Methode bekannt, die bei hinlänglicher Einfachheit der Ausführung hinlängliche Genauigkeit der Resultate darböte **). Der Sauerstoffgehalt organischer Verbindungen wird immer aus dem Verlust bestimmt.

Bestimmung anderer Elemente in organischen Körpern.

41. Es ist oben (§. 22.) schon erörtert worden, dass nur der Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff durch besondere der organischen Elementaranalyse eigenthümliche Methoden bestimmt werden, während alle übrigen Bestandtheile organischer Verbindungen entweder direct nach den gewöhnlichen analytischen Methoden oder so bestimmt werden, dass man zunächst den organischen Körper zerstört und in dem unorganischen Rückstand die Bestimmung nach den gewöhnlichen Methoden vornimmt. Eine ausführliche Beschreibung dieser Methoden erscheint desshalb überflüssig; es können hier nur die Methoden angegeben werden, welche man gewöhnlich zur Zerstörung der organischen Verbindung in Anwendung bringt. In den meisten Fällen ist es nöthig, die Zerstörung durch Glühhitze vorzunehmen.

Fast alle Metalle oder Metalloxyde können so bestimmt werden, dass man die organische Verbindung in einem Tiegel glüht und das zurückbleibende Metall, Metalloxyd, kohlensaure Salz u. s. w. direct wägt oder durch geeignete Behandlung in zum Wägen brauchbare Verbindungen überführt.

Zur Bestimmung von Chlor oder Brom glüht man eine gewogene Menge der zu untersuchenden Substanz mit chlorfreiem Aetzkalk in einer Verbrennungsröhre; löst den Röhreninhalt in verdünnter Salpetersäure, filtrirt und bestimmt die gebildete Salzsäure als Chlorsilber durch Fällen mit salpetersaurem Silberoxyd.

Zur Bestimmung von Schwefel, Phosphor, Arsenik etc. zersetzt man die organische Substanz mit oxydirenden Körpern und bestimmt die Menge der gebildeten Schwefelsäure, Phosphorsäure oder Arsensäure nach den gewöhnlichen analytischen Methoden. Nur in seltenen Fällen

*) vgl. Frankland. Ann. Chem. Pharm. XCIX. 350.

**) vgl. übrigens Baumhauer's Methode. Lieb. Jahresb. 1854. 740 und 1855. 768. Ann. Chem. Pharm. XC. 228.

gelingt es durch Kochen der organischen Substanz mit Salpetersäure oder mit Salzsäure und chlorsaurem Kali eine vollständige Oxydation zu erreichen. Bisweilen (z. B. bei eiweissartigen Körpern) nimmt man die Oxydation so vor, dass man die Substanz mit Aetzkali schmilzt und nach und nach Salpeter einträgt. Meistens mischt man die zu analysirende Substanz mit kohlensaurem Natron und Salpeter oder besser mit kohlensaurem Natron und chlorsaurem Kali *) und nimmt das Glühen in einer Verbrennungsröhre vor. Noch zweckmässiger ist es, (nach Russel's Vorschlag) ein Gemenge von Quecksilberoxyd und kohlensaurem Natron (zu etwa gleichen Theilen) anzuwenden.

Analyse gasförmiger Körper.

Gasförmige Körper können nach der für andere Körper gewöhnlichen Methode, durch Verbrennen mit Kupferoxyd analysirt werden. Eine relative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehaltes eines Gases bietet keinerlei Schwierigkeiten dar. Eine absolute Analyse dagegen macht die Anwendung eigenthümlicher gasometrischer Methoden nöthig. Da indess Analysen der Art nur ausnehmend selten ausgeführt werden, scheint eine Beschreibung der dazu dienlichen Methoden ungeeignet. 42.

Weit häufiger als durch die gewöhnliche Verbrennungsanalyse wird die Zusammensetzung gasförmiger Substanzen durch die gasometrische oder eudiometrische Analyse ermittelt. Eine Beschreibung dieser Methoden würde indessen zu weit führen; wir verweisen daher auf R. Bunsen's gasometrische Methoden. Braunschweig, 1857. —

Ableitung der Formel aus den Ergebnissen der Analyse.

Berechnung der procentischen Zusammensetzung aus den directen Ergebnissen der Analyse.

Die organische Elementaranalyse gibt den Kohlenstoff der untersuchten Substanz stets als Kohlensäure, den Wasserstoff in Form von Wasser. Der Stickstoff wird entweder in gasförmigem Zustand gemessen oder in Form von Ammoniak, meist als Platinsalmiak, gewogen. 43.

Da nun 44 Gewichtstheile Kohlensäure ($\Theta\Theta_2$) 12 Gewichtstheile Kohlenstoff enthalten, also 11 Theile Kohlensäure 3 Theile Kohlenstoff; so findet man das Gewicht des in der gefundenen Menge Kohlensäure enthal-

*) Dabei müssen stets auf 1 Theil Salpeter oder chlorsaures Kali mindestens 8 Theile kohlensaures Natron angewandt werden, weil sonst äusserst gefährliche Explosionen eintreten können.

tenen Kohlenstoffs, wenn man das Gewicht der gefundenen Kohlensäure mit 3 multiplicirt und mit 11 dividirt.

$$Θ = \frac{ΘΘ_2 \cdot 3}{11.}$$

Da ferner 9 Theile Wasser 1 Gewichtstheil Wasserstoff enthalten, so findet man die Menge des in der untersuchten Substanz enthaltenen Wasserstoffs, indem man das Gewicht des gefundenen Wassers mit 9 dividirt.

$$H_2 = \frac{H_2Θ}{9.}$$

Der Stickstoff endlich ergibt sich aus dem gewogenen Platinsalmiak oder aus der Menge des gebildeten Platins durch einfache Regel de tri; (223·2 Th. Platinsalmiak enthalten 14 Th. Stickstoff; 98·7 Th. Platin entsprechen 14 Theilen Stickstoff). In welcher Weise bei der Bestimmung des Stickstoffs nach Dumas's Methode das beobachtete Volum in das entsprechende Gewicht umgerechnet wird, ist §. 38. schon angegeben.

Eine einfache Regel de tri: Multiplication der gefundenen Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff mit 100 und Division mit dem Gewicht der zur Analyse verwendeten Substanz gibt dann die in 100 Theilen Substanz enthaltenen Mengen Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.

Berechnung des Sauerstoffs. Da der Sauerstoff in organischen Körpern nie direct bestimmt, sondern stets aus dem Verlust berechnet wird, so ergibt sich die Menge des in 100 Theilen der Substanz enthaltenen Sauerstoffs einfach, indem man die Summe der Procentgehalte der übrigen Elemente von 100 abzieht und die Differenz als Sauerstoff in Rechnung bringt.

Diese Berechnung setzt natürlich voraus, dass alle in der Substanz enthaltenen Bestandtheile mit Ausnahme des Sauerstoffs quantitativ bestimmt worden sind und dass man sich durch sorgfältige Versuche davon überzeugt hat, dass ausser den bestimmten Elementen kein anderes in der Verbindung enthalten ist.

Die Geschichte der Chemie kennt ein Beispiel, welches die Nothwendigkeit dieser Prüfung auf andere Elemente in auffallender Weise darthut. Das Taurin, von Gmelin 1831 entdeckt, wurde analysirt von Demarçay 1837 und von Pelouze und Dumas 1837; die Analysen führten nur Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff als Bestandtheile des Taurins auf und erst Redtenbacher wies 1846 nach, dass das Taurin Schwefel enthält (und zwar über 20%) der von sämmtlichen Chemikern vorher übersehen worden war.

Ableitung des atomistischen Verhältnisses.

44. Die Chemiker sind gewohnt, die Zusammensetzung der Körper nicht in den Gewichtsverhältnissen der Bestandtheile, also nicht in procentischer Zusammensetzung auszudrücken; sie bedienen sich vielmehr eigenthümlicher Symbole, der Formeln, deren einzelne Buchstaben nicht nur qualitative, sondern auch quantitative Bedeutung haben. Manche Chemiker wollen die einzelnen Zeichen für die Aequivalente der Elemente gelten lassen, weit zweckmässiger ist es, durch sie die Atome der Elemente

auszudrücken, d. h. die kleinsten chemisch untheilbaren Mengen derselben.

Es bleibt späteren Betrachtungen (§. 162 ff.) vorbehalten, den Begriff von Atom näher festzustellen und die Mittel anzugeben, welche zur Feststellung der relativen Atomgrösse der einzelnen Elemente führen. Für jetzt genügt es, die relative Grösse der Atome, also die Atomgewichte derjenigen Elemente mitzutheilen, die in den nächstfolgenden Betrachtungen vorkommen.

Wenn H = 1, so ist: Ꞓ = 12; Ɵ = 16; Ꞩ = 32; etc.

Wenn man aus den **Gewichtsverhältnissen**, nach welchen die Elemente in einer Verbindung enthalten sind, das **atomistische Verhältniss**, d. h. die relative Anzahl der Atome der einzelnen Elemente, die in der Verbindung enthalten sind, ableiten will, so hat man nur nöthig, in die durch die Analyse gefundenen Gewichtsmengen (seien es nun die direct gefundenen oder, was in den meisten Fällen vorzuziehen ist, die auf 100 Th. Substanz umgerechneten) mit den Atomgewichten der betreffenden Elemente zu dividiren. Die so gefundenen Quotienten drücken schon die Verhältnisse aus, nach welchen die Atome in der Verbindung enthalten sind. Da aber, dem Begriff von Atom nach, Bruchtheile von Atomen unmöglich sind, so hat man die einfachsten ganzen Zahlen aufzusuchen, welche dieses Verhältniss ausdrücken. 45.

Es geschieht dies in den meisten Fällen am einfachsten, indem man den kleinsten Quotienten als 1 annimmt, also mit diesem in die übrigen dividirt.

Einige Beispiele werden die Art der Berechnung deutlicher zeigen:

Die Analyse des Terpentinöls habe z. B. gegeben:

0.2500 Gramm Substanz gaben: 0.8085 Grm. Kohlensäure und 0.2655 Grm. Wasser.

Diese 0.8085 Grm. Kohlensäure enthalten 0.2205 Grm. Kohlenstoff.
„ 0.2655 „ Wasser „ 0.0295 „ Wasserstoff.

In 100 Theilen Terpentinöl sind demnach enthalten:

Ꞓ = 88.20
H = 11.80
100.00.

Da die Summe des durch die Analyse gefundenen Kohlenstoffs und Wasserstoffs gleich ist dem Gewicht der angewandten Substanz (oder da der Procentgehalt an Kohlenstoff + dem Procentgehalt an Wasserstoff gerade 100 gibt), so sieht man zunächst, dass der untersuchte Körper keinen Sauerstoff enthält, dass er nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff besteht.

Um nun zu finden, in welchem Verhältniss die Anzahl der Kohlenstoffatome zur Anzahl der Wasserstoffatome steht, dividirt man in die Procentzahlen mit den betreffenden Atomgewichten:

Procentgehalt.	Atomgewicht.	Quotient.
Ꞓ = 88.20	12	7.35
H = 11.80	1	11.80.

Man findet die Substanz enthält auf 7.35 Atome Kohlenstoff 11.80 Atome Wasserstoff; ihre Zusammensetzung könnte ausgedrückt werden durch:

Ꞓ$_{7.35}$ H$_{11.8}$

Sucht man die einfachsten ganzen Zahlen auf, welche dasselbe Verhältniss ausdrücken, berechnet man also wie viel Atome Wasserstoff auf 1 Atom Kohlenstoff enthalten sind, so findet man

$$\frac{11.8}{7.35} = 1.6.$$

Das Terpentinöl enthält demnach auf 1 Atom Kohlenstoff 1.6 Atome Wasserstoff, oder auf 10 Atome Kohlenstoff 16 Atome Wasserstoff; seine Zusammensetzung wird ausgedrückt durch die atomistische Verhältnissformel:

$$Ꞓ_{10}\,H_{16} \text{ oder } Ꞓ_{5}\,H_{8}.$$

Angenommen man habe durch die Analyse gefunden: die krystallisirte Essigsäure enthält in 100 Theilen: 39.96 Th. Kohlenstoff und 6.74 Th. Wasserstoff; so zeigt dies zunächst, dass die Essigsäure ausser Kohlenstoff und Wasserstoff noch ein anderes Element enthält. Hat man sich nun durch die qualitative Analyse davon überzeugt, dass die Essigsäure kein anderes durch Reactionen nachweisbares Element enthält, so wird das an 100 fehlende als Sauerstoff in Rechnung gebracht. Die Essigsäure enthält also in 100 Theilen:

Procentgehalt.	Atomgewicht.	Atomistisches Verhältniss.
$Ꞓ = 39.96$	12	3.33.
$H = 6.74$	1	6.74.
$Ɵ = 53.30$	16	3.30.

Dividirt man in diese Procentzahlen mit den betreffenden Atomgewichten, so findet man die Quotienten 3.33 : 6.74 : 3.40, welche das Verhältniss der Anzahl der in der Essigsäure enthaltenen Atome Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ausdrücken. Diese Verhältnisszahlen entsprechen nun hinlänglich genau dem Verhältniss 1 : 2 : 1, um annehmen zu dürfen, dass die Essigsäure auf 1 Atom Kohlenstoff, 2 Atome Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff enthält. Der einfachste Ausdruck der atomistischen Zusammensetzung der Essigsäure ist demnach:

$$Ꞓ\,H_2Ɵ.$$

46. Durch einfache Rechnung leitet sich also aus den directen Ergebnissen der Analyse das atomistische Verhältniss, die atomistische Zusammensetzung ab; aber man sieht leicht, die Analyse lehrt nur das Verhältniss der Anzahl der Atome der einzelnen Elemente, also die relative Anzahl der Atome kennen; sie gibt in keiner Weise Aufschluss darüber, wieviel Atome eines jeden Elementes in der Verbindung enthalten sind; sie lehrt nicht die absolute Anzahl der Atome kennen.

Wir erfahren durch die Analyse also nicht, ob:

das Terpentinöl $= Ꞓ_5H_8$ oder $Ꞓ_{10}H_{16}$ oder $Ꞓ_{15}H_{24}$ etc.

die Essigsäure $= ꞒH_2Ɵ$ oder $Ꞓ_2H_4Ɵ_2$ oder $Ꞓ_3H_6Ɵ_3$ oder $Ꞓ_4H_8Ɵ_4$ etc.

Denn diese verschiedenen Formeln, als Multipla von einer, drücken dasselbe Verhältniss der Anzahl der Atome aus und entsprechen alle derselben procentischen Zusammensetzung.

47. Es ist einleuchtend, dass die durch die Analyse gefundene procentische Zusammensetzung niemals vollständig genau einem einfachen atomistischen Verhältniss entsprechen wird. Eine absolute Uebereinstimmung kann auch bei den schärfsten Bestimmungsmethoden nicht erlangt

werden. Eine Analyse ist indessen zur Ableitung der Formel brauchbar, wenn sie so genau ist, dass sie das Verhältniss, nach welchem die Atome in der Verbindung enthalten sind, unzweideutig erkennen lässt; wenn also die aus dem atomistischen Verhältniss berechnete procentische Zusammensetzung mit der durch den Versuch ermittelten hinlänglich genau übereinstimmt. Man pflegt desshalb stets, wenn man aus einer Analyse die atomistische Zusammensetzung einer Substanz herleitet, die empirisch gefundene procentische Zusammensetzung mit der aus dem atomistischen Verhältniss berechneten oder der s. g. theoretischen Zusammensetzung zu vergleichen.

In welcher Weise man aus der atomistischen Zusammensetzung den theoretischen Procentgehalt berechnet, ist selbstverständlich; man multiplicirt für jedes Element die Anzahl der Atome mit dem Atomgewicht; man erhält so die Gewichtsverhältnisse der Elemente, die man dann noch auf 100 umrechnet. Das Terpentinöl z. B. zeigte das atomistische Verhältniss Θ_5H_8, daraus berechnet sich die theoretische Zusammensetzung 88.24 °/₀ Kohlenstoff und 11.76 °/₀ Wasserstoff, die mit der durch den Versuch gefundenen hinlänglich genau übereinstimmt.

	Theorie.		Versuch.
Θ_5	= 60	— 88.24	88.20
H_8	= 8	— 11.76	11.80
	68	100.00.	

In ähnlicher Weise findet man, dass die aus der vorhin für die Essigsäure aufgefundenen Verhältnissformel sich herleitende procentische Zusammensetzung hinlänglich übereinstimmt mit den durch die Analyse gefundenen Zahlen:

		Berechnet.	Gefunden.
Θ	= 12	40.00	39.96
H_2	= 2	6.67	6.74
Θ	= 16	53.33	—
	30	100.00.	

Kleinste Formel. Die Analyse lässt, wie eben erwähnt, die Wahl 48.
zwischen einer grösseren Anzahl von Formeln, welche dasselbe atomistische Verhältniss ausdrücken. Alle diese Formeln müssen nur, weil die für die Elemente gebrauchten Zeichen Atome ausdrücken, von der Art sein, dass sie keine Bruchtheile von Atomen enthalten. Wenn nun aus einer Substanz durch einfache Reactionen Abkömmlinge erhalten werden, die zur ursprünglichen Substanz in einfacher Beziehung stehen, so kann die Analyse dieser Abkömmlinge weitere Auskunft geben über die Anzahl der in der ursprünglichen Substanz selbst enthaltenen Atome. Da nämlich die atomistische Zusammensetzung dieser Abkömmlinge durch solche Formeln dargestellt werden muss, die keine Bruchtheile von Atomen enthalten, so wird man, um die Beziehungen dieser Abkömmlinge zu der ursprünglichen Substanz in einfacher Weise ausdrücken zu können, von den nach der Analyse zulässigen atomistischen Verhältnissformeln einzelne für unzulässig halten.

49. Für die oben als Beispiel benutzte Essigsäure sind nach der Analyse die folgenden atomistischen Verhältnissformeln möglich:

$$\mathrm{C\,H_2\Theta} \text{ oder } \mathrm{C_2H_4\Theta_2} \text{ oder } \mathrm{C_3H_6\Theta_3} \text{ oder } \mathrm{C_4H_8\Theta_4} \text{ etc.}$$

Stellt man aus der Essigsäure Salze dar und analysirt diese, so findet man, dass für das essigsaure Silberoxyd z. B. der einfachste Ausdruck der atomistischen Zusammensetzung ist:

$$\mathrm{C_2H_3Ag\Theta_2}.$$

Ebenso zeigt die Analyse der durch Einwirkung von Chlor auf Essigsäure erhaltenen Monochloressigsäure, dass der einfachste Ausdruck der atomistischen Zusammensetzung dieses Körpers ist:

$$\mathrm{C_2H_3Cl\Theta_2}.$$

Beide Formeln können nicht kleiner geschrieben, z. B. nicht durch 2 getheilt werden, ohne dass Bruchtheile von Atomen auftreten. Man wird also von den der Analyse nach möglichen Formeln der Essigsäure nur diejenigen für zulässig halten, aus welchen atomistische Formeln dieser Abkömmlinge hergeleitet werden können. Man wird also die Formeln:

$$\mathrm{C\,H_2\Theta} \text{ und } \mathrm{C_3H_6\Theta_3}$$

ausschliessen, weil die aus ihnen hergeleiteten Formeln der oben erwähnten Abkömmlinge Bruchtheile von Atomen enthalten würden:

$$\mathrm{C\,H_{1.5}Ag_{0.5}\Theta} \text{ und } \mathrm{C_3\,H_{4.5}Ag_{1.5}\Theta_3}$$

$$\mathrm{C\,H_{1.5}Cl_{0.5}\,\Theta} \quad ,, \quad \mathrm{C_3\,H_{4.5}Cl_{1.5}\,\Theta_3}.$$

Die Analyse dieser Abkömmlinge der Essigsäure lässt es aber immer noch unentschieden, ob die Formel der Essigsäure:

$$\mathrm{C_2H_4\Theta_2} \text{ oder } \mathrm{C_4H_8\Theta_4} \text{ etc.}$$

ist; sie schliesst demnach die eine Hälfte der nach der Analyse der Säure selbst möglichen Formeln aus, lässt aber immer noch die Wahl zwischen der andern Hälfte dieser Formeln.

50. Gesetzt man habe durch die Analyse des Kohlenwasserstoffs Butylen (Tetrylen) gefunden, dass der einfachste Ausdruck der atomistischen Zusammensetzung dieses Körpers ist:

$$\mathrm{C\,H_2}.$$

Man findet nun, dass dieser Kohlenwasserstoff sich mit Chlor direct verbindet zu einer Substanz, deren atomistische Zusammensetzung durch die Verhältnissformel

$$\mathrm{C_2H_4Cl}$$

ausgedrückt werden kann. Da diese Formel nicht theilbar ist, ohne dass Bruchtheile von Atomen entstehen, so wird man auch den durch die Analyse des Tetrylens gefundenen einfachsten Ausdruck verdoppeln und demselben die Formel beilegen:

$$\mathrm{C_2H_4}.$$

Wenn man nun das durch Einwirkung von Chlor auf Butylen erhaltene Chlorid ($\mathrm{C_2H_4Cl}$) mit alkoholischer Kalilösung behandelt, so entsteht Chlorkalium und eine neue chlorhaltige Substanz, deren atomistische Zusammensetzung am einfachsten ausgedrückt wird durch:

$$\mathrm{C_4H_7Cl}.$$

Die Existenz dieses Körpers und die Untheilbarkeit seiner Formel veranlasst uns die Formel des oben erwähnten Chlorids und die des Tetrylens selbst nochmals zu verdoppeln; weil die Formeln:

Tetrylen	$\mathrm{C_4H_8}$
Tetrylenchlorid	$\mathrm{C_4H_8Cl_2}$
Chlortetrylen	$\mathrm{C_4H_7Cl}$

die einfachsten sind, welche die Beziehungen der verschiedenen Substanzen zu einander klar hervortreten lassen.

51. Betrachtungen der Art schliessen also von den der Analyse nach möglichen Formeln eine Anzahl aus, aber sie entscheiden nicht bestimmt für eine Formel, lassen vielmehr immer noch die Wahl zwischen einer, jetzt freilich kleineren, Anzahl. Wenn nicht andere Betrachtungen Anhaltspunkte zur Feststellung der Formel böten, bliebe es der Willkühr überlassen und es ist in der That in all den Fällen, in welchen weitere Anhaltspunkte nicht gewonnen werden können, mehr oder weniger Sache der Willkühr, aus den diesen Anforderungen genügenden Formeln eine auszuwählen. Zudem können solche Betrachtungen nicht einmal bestimmt einzelne Formeln ausschliessen, da man durch alle Formeln, (wenn auch vielleicht weniger einfach, indem man z. B. die ursprüngliche Substanz zweimal oder öfter in Rechnung bringt) die Beziehungen der aus einander entstehenden Substanzen darstellen kann.

Bestimmung des Aequivalentgewichts *).

52. Wir nennen diejenigen relativen Mengen verschiedener Substanzen, welche chemisch gleich- oder ähnlichwerthig sind, äquivalent **). Die Aequivalentgewichtsbestimmung hat demnach zur Aufgabe die Gewichtsverhältnisse chemisch gleich oder ähnlich wirkender Substanzen festzustellen.

Nach dem Begriff des Wortes äquivalent kann daher von Aequivalenz nur unter solchen Substanzen die Rede sein, die eine gewisse Analogie zeigen, die eine ähnliche Rolle spielen. Man kann also wohl von dem Aequivalent einer Säure im Vergleich mit einer andern Säure oder von dem Aequivalent einer Base im Vergleich mit einer andern Base sprechen; aber nicht eigentlich von dem Aquivalent einer Säure verglichen mit einer Base, also z. B. nicht vom Aequivalent der Salzsäure im Vergleich zum Ammoniak, weil beide Körper niemals eine ähnliche Rolle spielen.

53. Wenn man also das Aequivalentgewicht einer Säure bestimmt, so heisst dies nichts anderes als: ermitteln, eine wie grosse Menge der zu untersuchenden Säure (der Essigsäure z. B.) dieselbe Rolle spielt wie eine bestimmte, für den Vergleich als Ausgangspunkt gewählte, Menge einer anderen bekannteren Säure (der Salzsäure z. B.). Es geschieht dies am einfachsten, indem man ermittelt, welche relative Mengen der zwei Säuren nöthig sind, um mit einer und derselben Menge von Metall ein neutrales Salz zu bilden. Da die bekanntere Säure in der Hinsicht natürlich erforscht ist, hat man den Versuch nur für die neu zu studirende Säure nöthig. Um das Aequivalentgewicht der Säuren zu bestimmen, dienen also die Basen gewissermassen als Maassstab; aber die Bestimmung schliesst stets, wenn auch stillschweigend, den Vergleich mit einer anderen Säure ein.

*) Irrthümlich öfter: Atomgewichtsbestimmung genannt.
**) vgl. §. 178ff.

54. Handelt es sich z. B. darum, das Aequivalentgewicht der Essigsäure zu bestimmen, so stellen wir ein Salz dieser Säure dar, z. B. das Silbersalz, und unterwerfen es der Analyse. Wir finden 100 Theile essigsaures Silberoxyd enthalten:

Procentgehalt.	Atomgewicht.	Atomistisches Verhältniss.
Ꞓ = 14.4	12	1.2 oder 2
H = 1.8	1	1.8 „ 3
Θ = 19.2	16	1.2 „ 2
Ag = 64.6	108	0.6 „ 1

Wir leiten auf die bekannte Weise (§. 45) aus den Ergebnissen der Analyse das atomistische Verhältniss her und finden, dass der einfachste Ausdruck der atomistischen Zusammensetzung des essigsauren Silberoxyd's ist:

Ꞓ$_2$H$_3$AgΘ$_2$.

Wenn wir nun das essigsaure Silberoxyd vergleichen mit dem Chlorsilber, also die Essigsäure mit der Salzsäure, so finden wir, dass die Menge Essigsäure, welche durch die Formel Ꞓ$_2$H$_4$Θ$_2$ ausgedrückt wird, äquivalent ist der Menge Salzsäure = HCl, insofern sie mit derselben Menge Silber ein neutrales Salz bildet. Wir finden also das Aequivalentgewicht der Essigsäure = 60 (wenn die Salzsäure = 36.5 angenommen wird):

Essigsäure.	Salzsäure.
Ꞓ$_2$ = 2.12 = 24	Cl = 35.5
H$_4$ = 4. 1 = 4	H = 1.
Θ$_2$ = 2.16 = 32	36.5.
60	

55. **Es ist nun zur Bestimmung des Aequivalentgewichts einer Säure nicht nöthig, ein Salz derselben vollständig zu analysiren; die Bestimmung der Menge von Metall, welche im Salz enthalten ist, genügt zur Feststellung des Aequivalentgewichtes.**

Man findet z. B. das essigsaure Silberoxyd hinterlässt beim Glühen 64.67 % metallisches Silber; es ergibt sich daraus das Aequivalentgewicht der Essigsäure durch folgende Betrachtung. 100 Theile essigsaures Silberoxyd enthalten 64.67 Theile Silber, also 35.33 Gewichtstheile anderer Elemente; mit einem Atom Silber (= Ag = 108 Gewichtstheilen) sind also verbunden 59.27 Gewichtstheile der andern Elemente, nach der Gleichung:

$$64.67 : 108 = 35.33 : x.$$

Da nun die Essigsäure statt des einen Atoms Silber, welches im Silbersalz enthalten ist, 1 Atom Wasserstoff (= H = 1 Gewichtstheil Wasserstoff) enthält, in Verbindung mit demselben Rest, der im Silbersalz mit Silber verbunden war, so ist: 59.27 + 1 = 60.27 das durch die Silberbestimmung ermittelte Aequivalentgewicht der Essigsäure. Daraus und aus der früher (§. 45) ausgeführten Analyse der Essigsäure lässt sich nun leicht die Aequivalentformel der Essigsäure herleiten. Versucht man nämlich, ob das aus der Analyse hergeleitete einfachste atomistische Verhältniss oder ob ein Multiplum davon die durch die Aequivalentgewichtsbestimmung gefundene Zahl 60.27 liefert, so findet man:

ꞒH$_2$Θ = 12 + 2.1 + 16 = 30 Gewichtstheile.
Ꞓ$_2$H$_4$Θ$_2$ = 2.12 + 4.1 + 2.16 = 60 „

Ein Aequivalent Essigsäure wird demnach ausgedrückt durch die Formel:

Ꞓ$_2$H$_4$Θ$_2$.

Zur Bestimmung des Aequivalentgewichts einer Säure dient also entweder die vollständige Analyse eines oder mehrerer Salze, oder die Metallbestimmung in solchen Salzen. Im Grund genommen können alle Salze zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes verwendet werden, man wählt dabei natürlich diejenigen aus, die ihrer physikalischen Eigenschaften wegen am meisten Garantie für Reinheit bieten und deren Metall eine möglichst genaue Bestimmung zulässt. 56.

Aus diesen Gründen bedient man sich mit besonderer Vorliebe der Silbersalze, weil erfahrungsgemäss die Silbersalze meist direct frei von Krystallwasser erhalten werden; weil nur äusserst selten basische Salze des Silbers gebildet werden; und weil in den meisten Fällen der Silbergehalt eines Salzes durch einfache Operation (Glühen) in ausnehmend genauer Weise bestimmt werden kann. Indessen sind, wie oben erwähnt, alle Salze zur Aequivalentgewichtsbestimmung anwendbar und es ist stets zweckmässig, mehrere Salze zu untersuchen, um so durch die Analyse des einen eine Controle für die des andern zu gewinnen.

Mit derselben Leichtigkeit wie für die Säuren kann auch das Aequivalentgewicht derjenigen organischen Substanzen ermittelt werden, welche ausgeprägt basische Eigenschaften besitzen. Eine grosse Anzahl organischer Verbindungen (welche alle Stickstoff enthalten), die s. g. organischen Basen, zeigen in ihrem Verhalten eine grosse Analogie mit dem Ammoniak; sie verbinden sich wie dieses mit den Wasserstoffsäuren und den Säurehydraten zu salzartigen Verbindungen; und geben, wie das Ammoniak, mit Platinchlorid (und andern Chloriden) dem Platinsalmiak entsprechende Verbindungen. Die Bestimmung des Aequivalentgewichtes dieser Basen ist stets ein Vergleichen derselben mit dem Ammoniak; ein Bestimmen derjenigen Gewichtsmenge der organischen Base, welche dieselbe Rolle spielt wie das Ammoniak. — Aehnlich wie man sich zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes der Säuren der Metalle oder Oxyde als Maassstab bedient, so misst man das Aequivalentgewicht der Basen vermittelst der Säuren. Man hat also nur nöthig, durch den Versuch festzustellen, eine wie grosse Menge von Säure in dem Salz einer solchen Base enthalten ist, oder wie viel Säure eine bestimmte Menge der Base zu binden und zu sättigen vermag. 57.

Diese Bestimmung, die man häufig Bestimmung der Sättigungscapacität nennt, geschieht entweder so, dass man ein Salz der Base analysirt oder wenigstens die Menge der in ihm enthaltenen Säure bestimmt. Oder aber man lässt in einem geeigneten Glasapparat über eine gewogene Menge der Base trocknes Salzsäuregas streichen und wägt, wenn keine weitere Absorption mehr stattfindet, das gebildete Salz. Aus der Gewichtszunahme des Apparates, welche die Menge der aufgenommenen Salzsäure ausdrückt, berechnet sich leicht das Aequivalentgewicht der Base in folgender Weise: 58.

0.4560 Grm. Chinin nahmen an Gewicht zu 0.1026 Grm.; da die organische Base sich wie das Ammoniak direct mit Salzsäure verbindet, so ist die Menge Base, welche $HCl = 36.5$ aufgenommen hat ein Aequivalent der Base; diese Menge ergibt sich aus der Gleichung:

$$0.1026 : 0.4560 = 36.5 : x.$$

Man findet also 161.4 als Aequivalentgewicht des Chinins. Dieselbe oder annähernd dieselbe Zahl würde aus der vollständigen Analyse eines jeden Salzes des Chinins hergeleitet werden.

59. Mit besonderer Vorliebe bedient man sich bei der Aequivalentgewichtsbestimmung organischer Basen der s. g. Platinsalze, d. h. der dem Platinsalmiak entsprechenden Verbindungen, weil diese einerseits in den meisten Fällen leicht rein erhalten werden können und weil andrerseits durch einfaches Glühen der Platingehalt leicht und völlig genau ermittelt werden kann. Auch hier ist eine vollständige Analyse des Platinsalzes nicht nöthig; wenigstens nicht, wenn es sich nur um Feststellung des Aequivalentgewichtes handelt, ihre Ausführung ist aber stets zweckmässig, weil sie der Analyse der Base selbst zur Controle dient.

Angenommen die Analyse des Chininplatinchlorids habe zu der Formel geführt:

$$Ɵ_{10}H_{13}NƟCl_3Pt$$

so führt dies für das Chinin zu der Aequivalentformel:

$$Ɵ_{10}H_{12}NƟ,$$

wobei man annimmt, dass das Chininplatinchlorid zum Chinin in derselben Beziehung stehe, wie der Platinsalmiak zum Ammoniak:

$$Ɵ_{10}H_{13}NƟCl_3Pt : Ɵ_{10}H_{12}NƟ = NH_4Cl_3Pt : NH_3.$$

60. Die vollständige Analyse ist indess zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes nicht nöthig, man kann dieses Aequivalentgewicht aus der Bestimmung des Platins allein herleiten. Gesetzt man habe beim Glühen des Chininplatinchlorids 26.85 % metallisches Platin als Glührückstand erhalten, so findet man das Aequivalentgewicht des Chininplatinchlorids, verglichen mit dem Platinsalmiak, durch die Gleichung:

$$26.85 : 100 = 98.7 : x$$

(98,7 = Atomgewicht des Platins). Zieht man von dem so zu 367.6 gefundenen Aequivalentgewicht des Chininplatinsalzes 206.2 ab (d. h. die Summe der Atomgewichte der Elemente, welche in dem Platinsalz mehr enthalten sind als in der freien Base, HCl_3Pt), so erhält man 161.4 als empirisch gefundenes Aequivalentgewicht des Chinins. Daraus lässt sich dann leicht, wenn die Analyse des Chinins selbst vorausgegangen ist, die Formel von 1 Aequivalent Chinin herleiten. Die Analyse des Chinins ergab das atomistische Verhältniss

$$Ɵ_{10}H_{12}NƟ.$$

Die Summe der Atomgewichte der in dieser Formel enthaltenen Elemente ist:

$$\begin{aligned} Ɵ_{10} &= 10.12 = 120 \\ H_{12} &= 12.\ 1 = 12 \\ N &= 14 = 14 \\ Ɵ &= 16 = \underline{16} \\ & \qquad\qquad\ 162 \end{aligned}$$

162; eine Zahl, die hinlänglich mit dem durch den Versuch ermittelten Aequivalentgewicht des Chinins (161.4) übereinstimmt, um annehmen zu können, dass diese Formel der atomistische Ausdruck für e i n A e q u i v a l e n t Chinin ist.

Statt der Platinsalze oder neben denselben bedient man sich häufig der ähnlich zusammengesetzten Gold-, Palladium- oder Quecksilberdoppelsalze.

61. Für alle organischen Verbindungen, welche ausgeprägt saure oder basische Eigenschaften besitzen, ist es also leicht durch vollständige oder theilweise Analyse ihrer Salze das Aequivalentgewicht festzustellen, und diese Bestimmungen sind es, die man A e q u i v a l e n t g e w i c h t s b e s t i m-

mungen nennt. Für alle die Substanzen dagegen, welche sich weder den unorganischen Säuren noch den unorganischen Basen analog verhalten, ist keine eigentliche Aequivalentgewichtsbestimmung möglich.

Man sieht, dass es zwar nicht für alle Substanzen, aber wenigstens 62.
für Säuren und Basen leicht wäre, die chemische Formel aufzustellen, wenn nämlich die Formeln äquivalente Mengen der verschiedenen Substanzen bezeichneten. Die chemischen Formeln drücken aber nicht äquivalente Mengen der verschiedenen Verbindungen aus, es sind keine Aequivalentformeln, wenn man sie auch bei der heute herrschenden Begriffsverwirrung häufig dafür hält. Dass sie es nicht sind, zeigen schon einzelne der bekanntesten Verbindungen der unorganischen Chemie. Man schreibt z. B. die Phosphorsäure $P\Theta_4H_3$

das Eisenchlorid Fe_2Cl_3

und doch ist $P\Theta_4H_3$ nicht ein Aequivalent, sondern drei Aequivalente Phosphorsäure (verglichen mit einer anderen Säure, mit Salzsäure = HCl z. B.) und ebenso ist Fe_2Cl_3 nicht ein Aequivalent, sondern drei Aequivalente Eisenchlorid (verglichen mit andern Chloriden z. B. mit Chlorkalium = KCl). Die chemischen Formeln drücken nicht Aequivalente 63.
aus, sie bezeichnen vielmehr die kleinste Menge der chemischen Verbindung, die in freiem Zustand existiren kann, sie bezeichnen die Grösse des chemischen Molecüls *), es sind Molecularformeln.

In vielen Fällen ist zwar ein Molecül gleichzeitig ein Aequivalent, und dann ist natürlich die Aequivalentformel gleichzeitig die Molecularformel; in andern Fällen findet dies nicht statt und dann kann die Aequivalentgewichtsbestimmung (selbst wenn der Natur der Substanz nach eine solche möglich ist) nicht zur Feststellung der Formel führen.

Angenommen man habe z. B. durch die Analyse der Bernsteinsäure gefun- 64.
den, dass diese Säure in trocknem Zustand die Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff in solchen Gewichtsverhältnissen enthält, dass ihre atomistische Zusammensetzung ausgedrückt wird durch eine der folgenden Verhältnissformeln:

$$\text{€}_2\Theta_2H_3 \text{ oder } \text{€}_4\Theta_4H_6 \text{ oder } \text{€}_6\Theta_6H_9 \text{ etc.}$$

Um zu entscheiden, welche dieser Formeln ein Aequivalent Bernsteinsäure ausdrückt, stellen wir Salze der Bernsteinsäure dar und unterwerfen diese Salze der Analyse. Wir finden in einem Barytsalz z. B.: 54.15 % Baryum, und leiten daraus für die Bernsteinsäure das Aequivalentgewicht = 59 her; wir beobachten aber gleichzeitig die Bildung eines Barytsalzes von anderem Ansehen, eine Barytbestimmung gibt 36.92 % Baryum, woraus sich für die Bernsteinsäure das Aequivalentgewicht = 118 herleitet.

Das erste Barytsalz wird ausgedrückt durch die Formel:

$\text{€}_2\Theta_2H_2Ba$, das zweite durch $\text{€}_4\Theta_4H_5Ba$.

Darnach erscheint die Bernsteinsäure selbst als:

$\text{€}_2\Theta_2H_3$ oder als $\text{€}_4\Theta_4H_6$.

*) vgl. weiter §. 162.

Welche der beiden Formeln soll nun gebraucht werden? welche drückt die Moleculargrösse der Bernsteinsäure aus? Die Analyse der Säure und die Aequivalentgewichtsbestimmung können beide diese Frage nicht beantworten. Es bedarf eines genaueren Studiums des chemischen Verhaltens der Bernsteinsäure, um zu der Ansicht zu führen, dass die Bernsteinsäure eine zweibasische Säure ist, d. h. dass ein Molecül Bernsteinsäure zwei Atome Wasserstoff enthält, die durch Metalle vertretbar sind; dass die Molecularformel der

Bernsteinsäure $= \Theta_4\Theta_4H_6$
die des einen (des sauren) Salzes $= \Theta_4\Theta_4H_5Ba$
die des zweiten (neutralen) Salzes $= \Theta_4\Theta_4H_4Ba_2$.

Etwas Aehnliches findet bei einer grossen Anzahl organischer Säuren statt, zeigt sich aber auch bei einzelnen der dem Ammoniak analogen organischen Basen. Für das Chinin, welches oben (§. 58 — 60) als Beispiel benutzt wurde, führt die Aequivalentgewichtsbestimmung zu der Formel:

$$\Theta_{10}H_{12}N\Theta,$$

welche unbestreitbar die Menge von Chinin ausdrückt, welche dem Ammoniak ($= NH_3$) äquivalent ist. Ein genaueres Studium des Chinins führt uns aber zu der Ansicht, dass das Molecül Chinin doppelt so gross ist und wir geben dem Chinin demnach die Formel:

$$\Theta_{20}H_{24}N_2\Theta_2.$$

65. Die Aequivalentgewichtsbestimmung führt also nicht zur Aufstellung der chemischen Formel, weil die chemischen Formeln nicht Aequivalentformeln, sondern Molecularformeln sind und weil weder die Analyse noch die Aequivalentgewichtsbestimmung über die Grösse (d. h. die relative Grösse) der Molecüle Aufschluss geben kann. Zur Bestimmung dieser Moleculargrösse ist es vielmehr nöthig, alle Eigenschaften der betrffenden Substanz, die chemischen sowohl wie die physikalischen, in Betracht zu ziehen; es ist nöthig, möglichst viel Umwandlungsproducte darzustellen und die Beziehungen zu ermitteln, in welchen die zu untersuchende Substanz zu einer möglichst grossen Anzahl anderer bekannterer Körper steht. Eine ausführlichere Entwicklung der zur Feststellung der Moleculargrösse dienenden Anhaltspunkte muss späteren Betrachtungen vorbehalten bleiben *).

Bestimmung der physikalischen Eigenschaften chemischer Verbindungen.

66. Das Studium der physikalischen Eigenschaften der chemischen Verbindungen hat zur Erkenntniss von Regelmässigkeiten und Gesetzmässigkeiten in diesen Eigenschaften, in manchen Fällen auch zur Erkenntniss einer Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften von der chemischen Zusammensetzung und namentlich von der Moleculargrösse geführt.

Die Ermittlung einzelner physikalischer Eigenschaften, besonders des specifischen Gewichtes der Dämpfe, der Siedetemperatur, des Schmelz-

*) §. 167 ff.

punktes u. s. w. wird so häufig als Erkennungs- oder Unterscheidungsmittel chemischer Verbindungen oder als Anhaltspunkt zur Feststellung der Moleculargrösse gebraucht, dass eine kurze Andeutung wenigstens der dazu dienenden Methoden, die gewissermassen einen Theil der chemischen Analyse ausmachen, hier nicht umgangen werden kann *).

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Unter specifischem Gewicht versteht man bekanntlich das Verhält- 67.
niss der absoluten Gewichte gleicher Volume. Man ist gewohnt, die specifischen Gewichte fester und flüssiger Körper zu beziehen auf das Gewicht des Wassers als Einheit; bei den elastisch flüssigen Körpern: den Gasen und den Dämpfen wird gewöhnlich das specifische Gewicht bezogen auf das der atmosphärischen Luft als Einheit **).

Die specifischen Gewichte sind also die Zahlen, welche ausdrücken, wieviel mal so schwer ein gewisses Volum eines Körpers ist als das gleich grosse Volum Wasser oder Luft.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes von festen Körpern und von Gasen findet in der organischen Chemie verhältnissmässig selten Anwendung; weit häufiger ist die Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssigkeiten; von ganz besonderer Wichtigkeit die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Dämpfe.

Bestimmung des specifischen Gewichtes von Flüssig- 68.
keiten. Die specifischen Gewichte der Flüssigkeiten werden meistens so bestimmt, dass man unmittelbar die absoluten Gewichte gleicher Volume (von der zu untersuchenden Substanz und von Wasser) vergleicht.

Man führt dies gewöhnlich so aus, dass man ein kleines Glasfläschchen erst leer, dann mit Wasser gefüllt und endlich mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt wägt. Das spec. Gewicht ergibt sich, indem man mit dem Gewicht des Wassers in das der anderen Füssigkeit dividirt.

Man bedient sich zu diesen Bestimmungen kleiner Glasfläschchen, die mit einem eingeschliffenen, von einer Haarröhrenöffnung durchbohrtem Glasstopfen versehen sind; oder aber kleiner Fläschchen, deren Hals an einer Stelle verengt und mit einer Marke versehen ist, und die man dann genau bis zu dieser Marke füllt.

Da das spec. Gewicht gleichzeitig vom absoluten Gewicht und vom Volum abhängig ist und da das Volum der Flüssigkeiten sich bei Temperaturänderungen ändert, so ist es nöthig, beide Flüssigkeiten bei gleicher Temperatur zu wägen.

*) Für ausführlichere Beschreibung dieser Methoden und Angabe der Methoden zur Bestimmung anderer physikalischer Eigenschaften vgl. besonders: Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Buff, Kopp und Zamminer (auch als erster Band von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuch der Chemie. 3. Auflage).

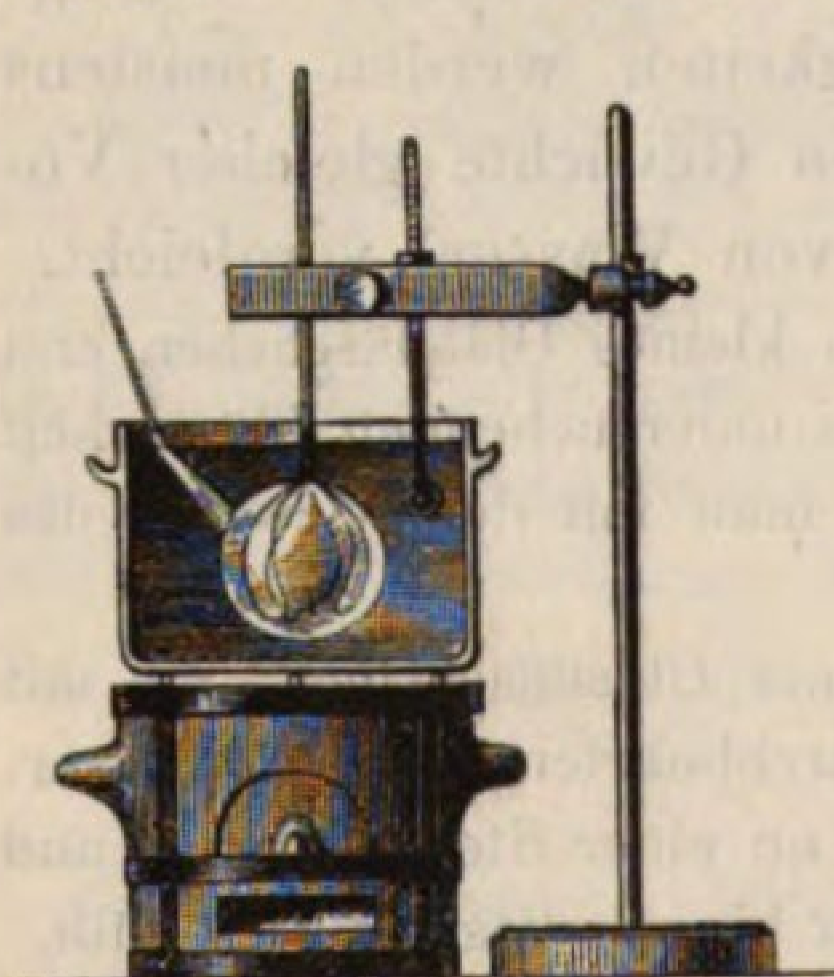
**) Es wird später gezeigt werden, dass es für gas- und dampfförmige Körper weit zweckmässiger ist, statt der Luft den Wasserstoff als Einheit zu benutzen.

Da das spec. Gewicht bei Bestimmungen, die bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt sind, ungleich gross gefunden wird, und eine Reduction auf eine Normaltemperatur nur dann möglich ist, wenn man die durch Temperaturveränderung veranlasste Ausdehnung der untersuchten Flüssigkeit durch besondere Beobachtung ermittelt hat, ist es zweckmässig die Temperatur anzugeben, bei welcher die Bestimmung vorgenommen wurde.

Eine Correction des spec. Gewichtes auf den luftleeren Raum ist, wenn es sich nicht um Erforschung physikalischer Gesetzmässigkeiten handelt, nicht nöthig, weil bei der geringen Verschiedenheit des spec. Gewichtes der meisten Flüssigkeiten diese Correctur weniger beträgt als die gewöhnlichen Versuchsfehler.

69. Bestimmung des specifischen Gewichtes der Dämpfe*); Bestimmung der Dampfdichte. Bei der Bestimmung der specifischen Gewichte der Dämpfe verfährt man entweder so: dass man das Gewicht der Menge Dampf ermittelt, welche bei beobachtetem Druck und bei beobachteter Temperatur einen bekannten Raum erfüllt (Methode von Dumas); oder man bestimmt den Raum, welchen der Dampf einer gewogenen Menge von Substanz bei beobachtetem Druck und beobachteter Temperatur einnimmt (Methode von Gay-Lussac). —

70. Methode von Dumas. Ein leichter Glasballon, von 200—500 C. C. m. Inhalt, dessen Hals in eine umgebogene Spitze ausgezogen ist, wird sorgfältig ausgetrocknet und leer, d. h. mit trockner Luft erfüllt, gewogen; Temperatur und Barometerstand werden beobachtet. Man füllt dann 5—10 Gramm der zu untersuchenden Flüssigkeit durch Einsaugenlassen in den Ballon und erwärmt diesen je nach der Natur der zu untersuchenden Substanz in einem mit Wasser, Oel, Paraffin oder Chlorzink gefüllten Gefässe. Wenn die Temperatur des Bades den Siedepunkt der Flüssigkeit um etwa 30—50° überschritten hat, hält man sie einige Zeit constant und schmilzt, sobald keine Dämpfe mehr aus der offenen Spitze des Ballons entweichen, diese Spitze mittelst des Löthrohres zu. Man beobachtet die während des Zuschmelzens stattfindende Temperatur des Bades, nimmt den Ballon aus demselben, lässt ihn erkalten und wägt. Man kennt so das Gewicht des mit Luft erfüllten und das Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons; es ist nun noch nöthig, den Inhalt derselben zu ermitteln. Dies geschieht, indem man die Spitze des Ballons unter Quecksilber abbricht; das in den Ballon eingetretene Quecksilber in einen nach Cubikcentimetern graduirten Cylinder entleert und misst. Häufig, namentlich wenn nicht hinlänglich viel Substanz angewandt wurde,



*) Für Bestimmung des spec. Gewichts der Gase vgl. Buff, Kopp und Zamminer, S. 324; und besonders Bunsen: Gasometrische Methoden, S. 124.

kommt es vor, dass nicht alle Luft durch den Dampf aus dem Ballon ausgetrieben wurde, dass also das Quecksilber den Ballon nicht vollständig erfüllt, sondern eine Luftblase zurücklässt. Das Volumen dieser Luftblase und die Capacität des Ballons werden dann bestimmt, indem man den Ballon nochmals und jetzt vollständig mit Quecksilber (oder Wasser) füllt und die Menge desselben durch Entleeren in den graduirten Cylinder misst.

Die so gefundenen Daten genügen zur Berechnung des spec. Gewichtes des Dampfes. Die Berechnung selbst kann in verschiedener Weise ausgeführt werden, immer natürlich so: dass man in das absolute Gewicht des Dampfes mit dem Gewicht dividirt, welches ein gleichgrosses Volum Luft bei demselben Druck und derselben Temperatur besitzt. Da man nun weder den Dampf noch die Luft für sich gewogen hat, vielmehr beide mit dem angewandten Glasballon, so muss zunächst das Gewicht dieses Glasballons berechnet und von den durch Wägung gefundenen Zahlen in Abzug gebracht werden. 71.

Nennen wir die Ergebnisse der Beobachtung:

Gewicht des mit Luft erfüllten Ballons	= B
Temperatur während der Wägung	= t
Barometerstand " " "	= h
Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons	= B'
Temperatur während des Zuschmelzens	= t'
Barometerstand " " "	= h'
Capacität des Ballons	= V.

Man findet das Gewicht (B^0) des luftleeren Ballons, indem man vom Gewicht des mit Luft erfüllten (B) das Gewicht (p) abzieht, welches V Cubikcentimeter Luft bei der Temperatur t und bei h Barometerstand besitzen.

$$B^0 = B - p.$$

V Cubikcentimeter Luft wiegen aber bei t^0 und h Barometerstand, (da 1 Cub. C. bei 0° und 760 M. m. Barometerstand 0.001293 Gr. wiegt):

$$p = 0.001293 . V . \frac{1}{1 + 0.00366 . t} . \frac{h}{760.}$$

Man findet weiter das Gewicht des Dampfes, indem man vom beobachteten Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons (B') das Gewicht des luftleeren Ballons (B^0) abzieht:

$$= B' - B^0 = B' - (B - p).$$

Das spec. Gewicht des Dampfes ergibt sich nun, indem man in dieses Gewicht des Dampfes dividirt mit dem Gewicht, welches V Cubikcentimeter Luft bei derselben Temperatur (t') und bei demselben Barometerstand (h') besitzen, bei welchem der Dampf eingeschlossen und gewogen wurde *).

$$\text{I.} \qquad S = \frac{B' - (B - p)}{0.001293 . V . \frac{1}{1 + 0.00366 . t'} . \frac{h'}{760.}}$$

(worin p den oben angegebenen Werth hat).

*) Man kann auch umgekehrt das Volumen des Dampfes auf 0° und 760 M. m. reduciren und das Gewicht dieses Dampfes dann vergleichen mit dem Gewicht, welches ein gleich grosses Luftvolum ebenfalls bei 0° und 760 M. m. besitzt. Die Rechnung muss zu genau denselben Resultaten führen; sie macht

72. Bei dieser Berechnung wurde angenommen, dass keine Luftblase im Ballon zurückgeblieben war. Ist dieses der Fall, so kommen zu den Ergebnissen der Beobachtung noch hinzu:

Volum des zuerst eingetretenen Quecksilbers = V'
Demnach Volum der Luftblase = V — V'
Temperatur während dieser Bestimmung . = t''
Druck auf die eingeschlossene Luftblase . = h''.

Um in diesem Falle das Gewicht des im Ballon enthaltenen Dampfes zu finden, muss man also von dem Gewicht des mit Dampf erfüllten Ballons (B') ausser dem Gewicht des luftleeren Ballons ($B^o = B - p$) noch das Gewicht (p'') dieser Luftblase abziehen. Man hat also:

Gewicht des Dampfes = $B' - (B - p) - p''$.

Worin:

$$p'' = 0.001293.(V-V').\frac{1}{1+0.00366.t''}\cdot\frac{h''}{760.}$$

Man findet das spec. Gewicht des Dampfes, wenn man in dieses Gewicht mit dem Gewicht dividirt, welches ein gleich grosses Luftvolum bei derselben Temperatur (t') und demselben Druck (h') besitzt, bei welchem der Dampf eingeschlossen wurde.

Der Dampf erfüllte nun während des Zuschmelzens den ganzen Inhalt des Ballons minus dem Raum (v'), welchen die zurückgebliebene Luftblase bei der Temperatur und dem Druck während des Zusammenschmelzens einnahm. Dieser Raum v' ist nun:

$$v' = (V-V')\frac{1+0.00366.t'}{1+0.00366.t''}\cdot\frac{h''}{h'.}$$

Das Gewicht einer dem gewogenen Dampfvolum gleichgrossen Luftmenge bei der Temperatur t' und dem Druck h' ist demnach:

$$= 0.001293.(V-v')\frac{1}{1+0.00366.t'}\cdot\frac{h'}{760.}$$

Und folglich das spec. Gewicht des Dampfes:

$$\text{II.} \qquad S = \frac{B' - (B-p) - p''}{0.001293.(V-v')\dfrac{1}{1+0.00366\,t'}\cdot\dfrac{h'}{760.}}$$

73. Es ist einleuchtend, dass bei dem Messen der zurückgebliebenen Luftblase nicht nur der Barometerstand, sondern auch die Höhe des Quecksilbers im Glasballon über dem äusseren Quecksilberniveau berücksichtigt werden muss und dass der beobachtete Barometerstand minus dieser Differenz der beiden Quecksilberniveau's erst den Werth h'' gibt. Da es indessen verhältnissmässig schwierig ist diesen Unterschied der beiden Quecksilberniveau's zu bestimmen, so vernachlässigt man denselben meistens; was auf das Resultat der Rechnung um so weniger Einfluss hat, je kleiner die zurückgebliebene Luftblase ist. Da nun ferner die Berücksichtigung der geringen, während eines Versuches stattfindenden Barometerschwankungen, auf das Resultat der Berechnung sehr wenig Einfluss ausübt, weit weniger als die durch Ausdehnung des Glases veranlasste Verschiedenheit in der Capacität der Ballons, so kann man füglich alle Correcturen für Veränderung des Barometer-

aber die unrichtige und verwirrende Annahme, der untersuchte Dampf könne bis 0° erkaltet werden, ohne sich zu verdichten und folge dem Mariotte'schen Gesetz, verändere also bei Veränderung des Drucks und der Temperatur sein Volum genau in demselben Verhältnisse wie die Luft.

standes weglassen. Thut man dieses, so gewinnen die oben gegebenen Formeln die folgende einfachere Form:

$$p = 0.001293 . V \frac{1}{1 + 0.00366 . t}$$

$$p'' = 0.001293 . (V-V') \frac{1}{1 + 0.00366 . t''}$$

$$v' = (V-V') . \frac{1 + 0.00366 . t'}{1 + 0.00366 . t''}$$

I. Ohne Luftblase: $S = \frac{B' - (B-p)}{0.001293 . V \frac{1}{1 + 0.00366 . t'}}$

II. Mit Luftblase: $S = \frac{B' - (B-p) - p''}{0.001293 . (V-v') \frac{1}{1 + 0.00366 . t'}}$

Statt bei dieser Berechnung das Gewicht der Luftvolume für die betreffenden Temperaturen jedesmal auszurechnen, kann man sich — wodurch die Rechnung wesentlich vereinfacht wird — einer Tabelle bedienen, welche die Werthe von: 74.

$$0.001293 \frac{1}{1 + 0.00366 t}$$

für die verschiedenen Temperaturen (also die Gewichte von 1 C. C. m. Luft bei t°) enthält. Nennt man diesen Werth nt, so erhalten die zwei Gleichungen die Form:

I. Ohne Luftblase: $S = \frac{B' - B + V . nt}{V . nt'}$.

II. Mit Luftblase: $S = \frac{B' - B + V . nt - (V-V') nt''}{(V - v') nt'}$.

Ist die zurückgebliebene Luftblase nicht bedeutend, wie dies bei gut geleiteten Versuchen stets der Fall ist, so kann man ohne Nachtheil von der Differenz der Volume, welche diese Luftblase bei gewöhnlicher Temperatur und bei der Temperatur des Zuschmelzens einnimmt, ebenfalls absehen. Man kann also $(V - v') = V'$ annehmen und man hat: 75.

I. a. $S = \frac{B' - B + V . nt - (V-V') nt''}{V' . nt'}$.

Ist die Temperatur, bei welcher der Inhalt des Ballons gemessen wurde, dieselbe wie die, bei welcher der mit Luft gefüllte Ballon gewogen wurde, was bei den meisten Versuchen der Fall sein wird, oder wenigstens annähernd genug der Fall sein wird; ist also $t = t''$; so gewinnt die Gleichung die noch einfachere und für die Berechnung bequemste Form *): 76.

II. b. $S = \frac{B' - B + V' . nt}{V' nt'}$.

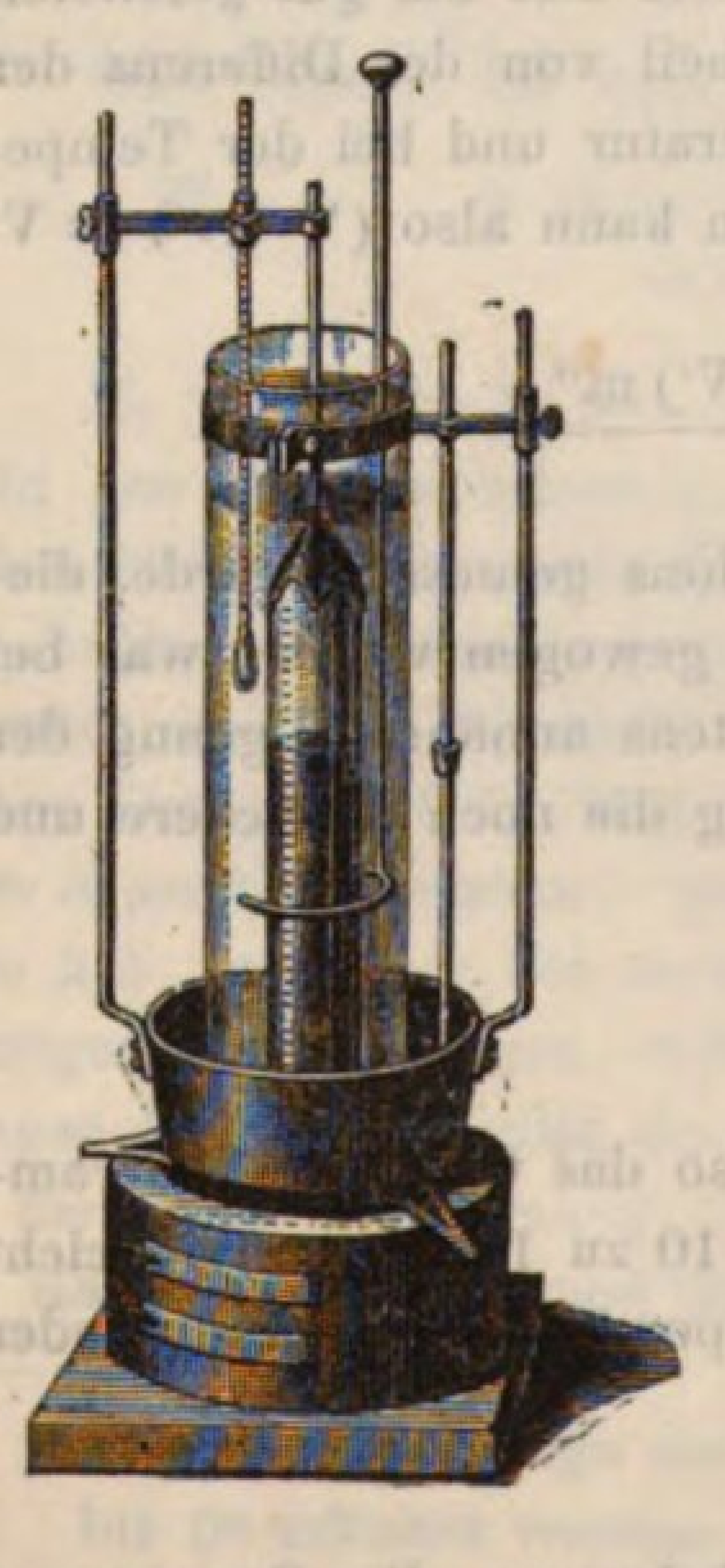
Die folgende Tabelle enthält die Werthe von nt, also das Gewicht (in Grammen) von 1 Cubikcentimeter Luft, für Temperaturen von 10 zu 10° C.; es ist leicht die Tabelle für zwischenliegende Temperaturen durch Proportionalberechnung (oder Interpolation) zu ergänzen: 77.

*) Will man die Berechnung der Dampfdichten mit Anbringung aller Correcturen ausführen, so bedient man sich am zweckmässigsten der von Poggendorff angegebenen Formel. (Pogg. Ann. XLI. 449.)

t°C	n	t°C	n	t°C	n
0	0 . 001293	110	0 . 000921	220	0 . 000715
10	0 . 001248	120	0 . 000898	230	0 . 000701
20	0 . 001205	130	0 . 000876	240	0 . 000688
30	0 . 001165	140	0 . 000854	250	0 . 000674
40	0 . 001128	150	0 . 000834	260	0 . 000662
50	0 . 001093	160	0 . 000815	270	0 . 000650
60	0 . 001060	170	0 . 000796	280	0 . 000638
70	0 . 001029	180	0 . 000779	290	0 . 000626
80	0 . 001000	190	0 . 000762	300	0 . 000616
90	0 . 000972	200	0 . 000746	310	0 . 000605
100	0 . 000946	210	0 . 000730	320	0 . 000595

78. In neuester Zeit haben St. Claire Deville und Troost *) eine Modification der Dumas'schen Methode angegeben, welche es möglich macht, die Bestimmung des specifischen Gewichtes bei sehr hohen Temperaturen (Siedetemperatur des Schwefels, des Quecksilbers und selbst des Zink's) auszuführen. Sie benützen entweder einen Glasballon oder, wenn die Bestimmung bei einer Temperatur ausgeführt werden soll, welche das Glas nicht aushalten würde, einen ähnlich geformten Ballon von Porzellan, den sie dann mit dem Knallgasgebläse zuschmelzen. Statt den Ballon in einem Bad von Flüssigkeit zu erhitzen, bringen sie denselben in die Dämpfe von Schwefel, Quecksilber oder Zink, die in einem eisernen, aus einer Quecksilberflasche hergestellten Gefässe destillirt werden.

79. Methode von Gay-Lussac. Die Methode von Gay-Lussac verfährt, wie oben schon angegeben, nach dem umgekehrten Princip, wie die von Dumas; sie bestimmt das Volum, welches der Dampf einer gewogenen Menge von Substanz einnimmt.



Ein möglichst dünnwandiges Glaskügelchen wird vollständig mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt und, zugeschmolzen, in eine graduirte, mit Quecksilber gefüllte Glasglocke eingebracht, welche in einem eisernen, mit Quecksilber gefüllten Gefässe steht. Die graduirte Glasglocke wird dann mit einem weiteren Glascylinder umgeben, den man mit Wasser, oder bei höher siedenden Substanzen mit Oel oder einer anderen durchsichtigen Flüssigkeit anfüllt. Der ganze, auf einem kleinen Ofen oder über einer Lampe stehende Apparat wird nun erwärmt. Durch die bei der Erwärmung stattfindende Ausdehnung berstet zunächst die

*) Compt. rend. XLV. 821. — Ann. Chem. Pharm. CV. 213.

dünnwandige Glaskugel und ihr Inhalt verwandelt sich bei höherer Temperatur in Dampf. Man steigert, während man, um gleichmässige Erhitzung zu erzielen, die Flüssigkeit in dem die Glasglocke umgebenden Bade umrührt, die Temperatur bis zu dem Punkt, bei welchem man die Bestimmung ausführen will und man beobachtet dann:

das Volum des Dampfes	V
die Temperatur des Bades . . .	t'
den Barometerstand	h
die Temperatur der Luft	t
und den Unterschied	h',

der zwischen dem Stand des Quecksilbers innerhalb und ausserhalb der Glocke stattfindet (was leicht mittelst eines in Millimeter eingetheilten Eisenstabes geschieht).

Aus diesen Ergebnissen der Beobachtung ergibt sich das specifische Gewicht des Dampfes, indem man berechnet, wieviel ein dem Dampfvolum gleiches Luftvolum bei derselben Temperatur und unter demselben Druck, bei welchem das Dampfvolum beobachtet wurde, wiegt und indem man mit diesem Gewicht in das direct gewogene Gewicht (p) der zum Versuch verwandten Substanz dividirt: 80.

$$S = \frac{p}{0.001293 . V \frac{1}{1 + 0.00366 . t'} \cdot \frac{H}{760.}}$$

In dieser Gleichung bedeutet H den auf den Dampf ausgeübten, auf 0° reducirten Druck. Es ist nämlich einleuchtend, dass man nicht direct die Höhe der Quecksilbersäule in der Glasglocke über dem äusseren Niveau von dem Barometerstand abziehen kann, weil beide Quecksilbersäulen sehr ungleiche Temperatur besitzen; man muss desshalb beide Höhen, ehe man sie subtrahirt, auf dieselbe Temperatur, am besten auf 0° reduciren. Da nun der Ausdehnungscoefficient des Quecksilbers = 0.00018 (genauer 0.00018153) für 1° C. ist, so hat man:

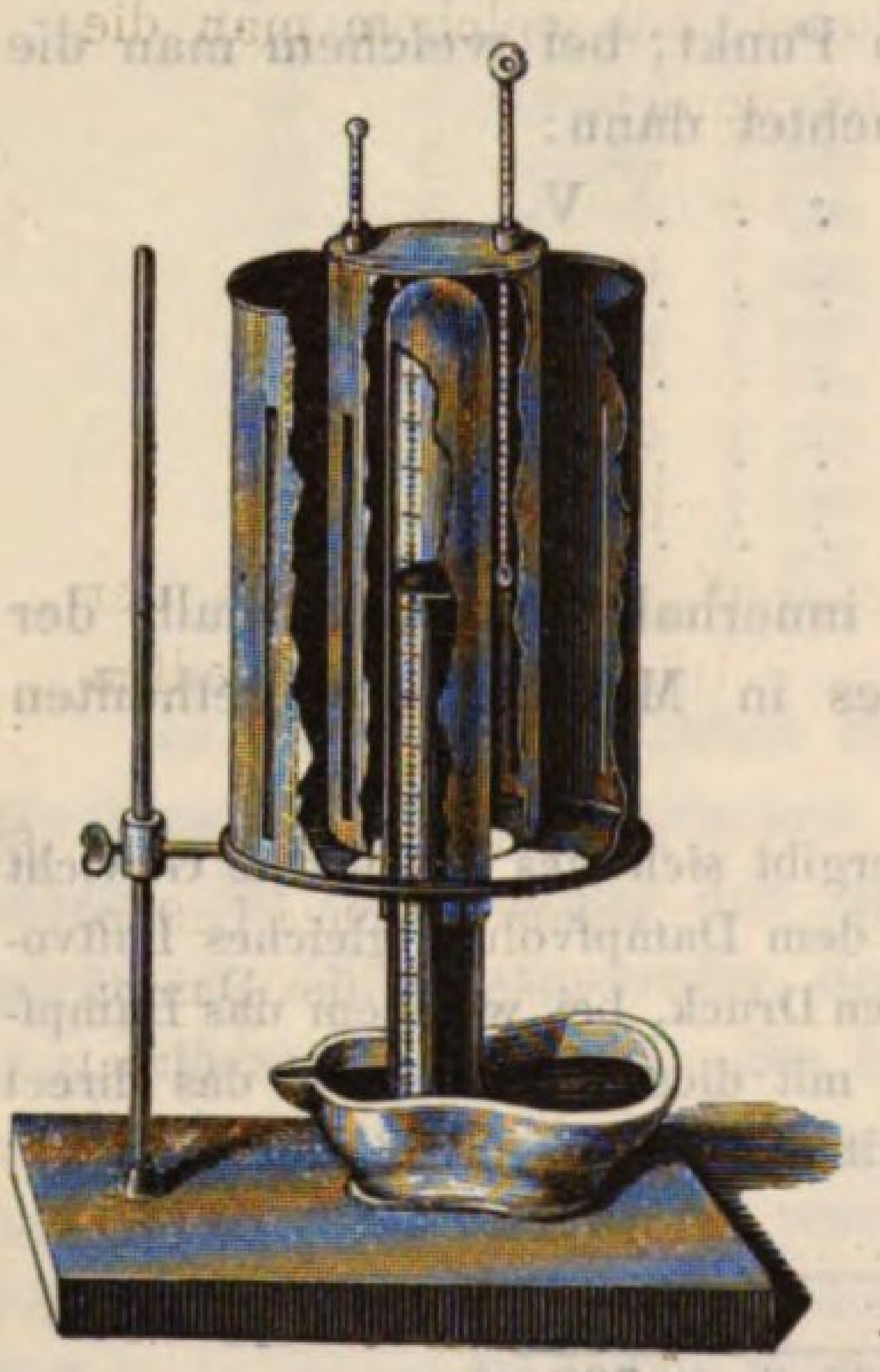
$$H = \frac{h}{1 + 0.00018 . t} - \frac{h'}{1 + 0.00018 . t'}.$$

Die Methode von Gay-Lussac ist nur anwendbar oder wenigstens mit Vortheil nur anwendbar, wenn die zu untersuchende Substanz so niedrig siedet, dass die Bestimmung der Dampfdichte beim Siedpunkt des Wassers, oder bei noch niederern Temperaturen ausgeführt werden kann. Bei höher siedenden Substanzen wird die Methode ungenau und unangenehm in der Ausführung. Ungenau, weil bei der Art des Erhitzens eine gleichmässige Erwärmung des Bades nicht mehr möglich ist und weil die bei höheren Temperaturen nicht unbedeutende Tension der Quecksilberdämpfe einen Fehler veranlasst; lästig wegen der bei stärkerer Erhitzung aus dem äusseren Bade entweichenden Quecksilber-Dämpfe. 81.

Für Substanzen, bei welchen die Dampfdichtbestimmung, bei höheren Temperaturen ausgeführt werden muss, hat Natanson*) eine Modification

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 301.

des Gay-Lussac'schen Verfahrens in Vorschlag gebracht. Statt von unten zu erhitzen, erwärmt Natanson den oberen Theil der Glasglocke, also den gebildeten Dampf, durch ein um die Glocke angebrachtes Luftbad, welches durch glühende Holzkohlen, die zwischen der doppelten Blechwand dieses Bades eingefüllt werden, erhitzt wird. Sämmtliche Blechwandungen des Luftbades haben parallel mit der Axe und in Einer Richtung Einschnitte, welche das Ablesen des Dampfvolums möglich machen. Natürlich müssen bei diesem Verfahren wegen der Tension des Quecksilberdampfes und wegen Ausdehnung des Quecksilbers Correctionen angebracht werden, deren Grösse man am zweckmässigsten durch einen directen Vergleichsversuch mit atmosphärischer Luft ermittelt.



82. Vergleicht man die beiden Methoden zur Bestimmung der Dampfdichte, so ergibt sich, dass die Methode von Dumas mit grösserer Einfachheit der Ausführung den Vortheil verbindet, dass sie auch für höhere Temperaturen noch ausführbar ist. Sie hat dagegen den Nachtheil, dass man für jeden Versuch eine verhältnissmässig grosse Menge von Substanz opfern muss, weil bei weitem der grösste Theil des Dampfes zum Austreiben der im Ballon enthaltenen Luft verwendet wird. Sie hat weiter den Nachtheil, dass auch die geringste Verunreinigung der zu untersuchenden Substanz mit einem höher siedenden Körper einen beträchtlichen Fehler veranlasst, weil, der Art des Verfahrens nach, diese höher siedende Substanz sich im Ballon anhäuft, so dass der den Ballon zuletzt erfüllende Dampf bei weitem mehr Verunreinigung enthält, als die angewandte Substanz. Die Methode von Gay-Lussac hat den wesentlichen Vortheil, dass man bei weitem weniger Substanz zur Bestimmung der Dampfdichte nöthig hat und dass sämmtlicher von der Flüssigkeit gebildete Dampf gemessen wird, so dass eine geringe Verunreinigung das Resultat nur wenig beeinflusst. Sie gestattet ferner, mit einer und derselben Menge Substanz verschiedene Beobachtungen bei verschiedenen Temperaturen auszuführen und aus diesen das Mittel zu nehmen. Sie leidet dafür an dem Nachtheil, dass sie bei Temperaturen, welche die Anwendung einer anderen Flüssigkeit statt des Wassers nöthig machen, schwierig und unangenehm auszuführen ist und dass bei Temperaturen, die höher sind als 170 — 180°, die Genauigkeit des Resultates durch die Spannkraft des Quecksilberdampfes u. s. w. wesentlich beeinträchtigt wird. Die von

Natanson vorgeschlagene Modification hebt diese Uebelstände und macht die Methode auch für höhere Temperaturen anwendbar.

Substanzen, welche von Quecksilber zersetzt werden, können natürlich nicht nach der Methode von Gay-Lussac untersucht werden.

Bei allen Bestimmungen des specifischen Gewichtes der Dämpfe, 83.
nach welcher Methode man sie auch ausführen möge, ist es nöthig, die Bestimmung bei einer Temperatur vorzunehmen, die ziemlich hoch (mindestens 30 — 40°) über dem Siedepunkt der Flüssigkeit liegt.

Man hat nämlich gefunden, dass die Dämpfe nur bei Temperaturen, die beträchtlich höher sind wie die Siedetemperatur ein den Gasen analoges Verhalten zeigen und, wenigstens annähernd, dem Mariotte'schen Gesetze Folge leisten; bei Temperaturen, die dem Siedepunkt der Flüssigkeit noch nahe liegen, zeigen die Dämpfe meistens ein höheres specifisches Gewicht; bei steigender Temperatur wird das specifische Gewicht fortwährend niedriger, bis es endlich bei höheren Temperaturen constant bleibt. Bei manchen Substanzen tritt dieses constante specifische Gewicht schon bei wenigen Graden über dem Siedepunkt ein, bei vielen bei Temperaturen, die 20°—30° höher sind, bei manchen sogar erst bei weit höheren Temperaturen. Es ist daher immer zweckmässig, die Dampfdichtebestimmung bei möglichst hoher Temperatur auszuführen, jedenfalls bei einer Temperatur, die beträchtlich höher ist, als der Siedepunkt.

Für den Alkohol hat man z. B. die folgenden specifischen Gewichte gefunden.

Bei 88°	1.725
98°	1.649
110°	1.610
125°	1.603
150°	1.604
175°	1.607
200°	1.602.

Für das Essigsäurehydrat fand Cahours das specifische Gewicht bei

125°	3.180	200°	2.248
130°	3.105	220°	2.132
140°	2.907	240°	2.090
150°	2.727	270°	2.088
160°	2.604	310°	2.085
170°	2.480	320°	2.083
180°	2.438	336°	2.083
190°	2.378		

so dass also bei dem Alkohol das specifische Gewicht des Dampfes bei Temperaturen, die mehr als 30°, bei dem Essigsäurehydrat erst bei Temperaturen, die mehr als 120° höher sind als der Siedepunkt constant zu werden anfängt.

Bestimmung des Siedepunktes.

Der Siedepunkt einer Flüssigkeit kann, annähernd wenigstens, schon 84.
bei jeder Destillation beobachtet werden. Wenn das in den Dämpfen

der siedenden Flüssigkeit befindliche Thermometer längere Zeit constant bleibt, so zeigt es die Siedetemperatur der gerade überdestillirenden Substanz an. Stehen nur geringe Mengen von Substanz zur Bestimmung des Siedepunktes zur Disposition, so bedient man sich einer Probirröhre als Siedegefäss.

85. Bei allen Siedepunktsbestimmungen ist es zweckmässig, das Thermometer nicht in die siedende Flüssigkeit, sondern nur in den Dampf eintauchen zu lassen. Man hat nämlich gefunden, dass die Temperatur einer siedenden Flüssigkeit nicht nur durch Beimengung von Verunreinigungen, sondern auch durch die Beschaffenheit der Wand des Siedegefässes und durch die Adhäsion der Flüssigkeit an dieser Wand wesentlich beeinflusst wird, während die aus einer siedenden Flüssigkeit entweichenden Dämpfe stets dieselbe Temperatur zeigen.

86. Bei genaueren Siedepunktsbestimmungen ist es nöthig, eine durch die Construction und die Art der Anwendung der Thermometer veranlasste Correctur anzubringen, welche leicht mehrere Grade betragen kann. Die Thermometer werden nämlich den Siedepunkt stets zu niedrig anzeigen, wenn ein Theil des Quecksilberfadens nicht in den siedenden Dämpfen befindlich ist. Der Fehler, welchen die geringere Erwärmung des Theiles des Quecksilberfadens, der sich ausserhalb des Siedegefässes befindet, veranlasst, kann nach Kopp*) mit hinreichender Genauigkeit corrigirt werden, wenn man zu dem direct beobachteten Thermometerstand hinzuaddirt:

$$N\,(T - t).0.000154,$$

worin N die Länge des ausserhalb des Siedegefässes befindlichen Quecksilberfadens in Graden; T den Stand des Thermometers, t die mittlere Temperatur des ausserhalb des Siedegefässes befindlichen Quecksilberfadens, welche durch ein zweites, an die Mitte dieses Fadens gestelltes Thermometer beobachtet wird, ausdrückt; während 0.000154 die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers im Glas für 1° C. bezeichnet.

Da auch der Luftdruck von Einfluss auf die Siedetemperatur der Flüssigkeiten ist, so kann man bei genauern Siedepunktsbestimmungen eine Correction für den während des Versuchs stattfindenden Barometerstand ausführen und den Siedepunkt auf Normalbarometerstand (= 760 M. M.) reduciren. Es geschieht dies mit annähernder Genauigkeit, wenn man für je 2,7 M.M. Differenz im Barometerstand den direct beobachteten Siedepunkt um 0°,1 C. erniedrigt oder erhöht (letzteres, wenn der Barometerstand höher ist als 760 M.M.)

Bestimmung des Schmelzpunktes.

87. Der Schmelzpunkt eines festen Körpers fällt gewöhnlich mit dem Gefrierpunkt oder Erstarrungspunkt, d. h. mit der Temperatur, bei welcher der flüssige Körper beim Erkalten wieder fest wird, zusammen. Viele Körper können indess mehrere Grade unter ihren Schmelzpunkt abgekühlt werden, ohne zu erstarren.

Man kann den Schmelzpunkt oder den Erstarrungspunkt so bestimmen, dass man ein Thermometer in die eben schmelzende oder eben

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. XCIV. S. 262.

erstarrende Substanz eintaucht. Weit genauere Resultate erhält man, wenn man zum Versuch nur sehr geringe Mengen von Substanz verwendet, die sich in dünnwandigen und engen Glasröhrchen befinden. Man bringt mehrere solche Röhrchen in ein mit Waser, oder bei Substanzen, die über 100⁰ schmelzen, mit Schwefelsäure etc. gefülltes Becherglas, welches auf einem Sandbad stehend, langsam erwärmt wird. Man erwärmt das Bad bis zum Schmelzen der Substanz; lässt dann langsam abkühlen bis zum Erstarren; erwärmt dann wieder und wiederholt dies öfter, während man jedesmal die Temperatur des Bades, bei welcher das Schmelzen oder Erstarren stattfindet, beobachtet. Das Mittel aus mehreren Beobachtungen gibt den Schmelzunkt und Erstarrungspunkt. Zeigen sich beide bei wiederholten Versuchen constant verschieden, so werden beide Temperaturen aufgeführt.

Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen.

Grenze von Thatsache und Hypothese.

Da in der Chemie nur zu häufig und fast gewohnheitsmässig Hypo- 88.
thesen für Thatsachen angesehen, oder wenigstens wie solche gehandhabt werden, ist es vor allem nöthig, sich darüber klar zu werden: wo in der Chemie das Gebiet der Thatsachen aufhört und das der Betrachtungen und Hypothesen anfängt.

Wenn durch die Elementaranalyse die Zusammensetzung einer Substanz ermittelt worden ist, wenn wir z. B. gefunden haben:

	Kohlenstoff.	Wasserstoff.	Sauerstoff.
Essigsäure enthält in 100 Theilen	39.96	6.74	53.30
Bernsteinsäure „ „ „ „	40.68	5.08	54.24

so ist dies das Resultat exacter Versuche, es ist eine Thatsache.

Wenn die Chemiker übereinkommen, sich einer abgekürzten Schreibweise zu bedienen und die Zusammensetzung der Körper nicht in Gewichtsverhältnissen der Elemente, sondern in Formeln darzustellen, deren einzelne Buchstaben nicht nur die Qualität, sondern auch die relative Quantität der Elemente ausdrücken; wenn solche Proportionszahlen oder Mischungsgewichte durch Uebereinkunft festgesetzt worden sind, z. B. für:

Kohlenstoff $C = 6$ Gewichtstheile
Wasserstoff $H = 1$ „
Sauerstoff $O = 8$ „

Dann kann die Zusammensetzung der beiden Säuren ausgedrückt werden durch:

Essigsäure	C H O	oder ein Multiplum
Bernsteinsäure	$C_4H_3O_4$	„ „ „

und es ist dies: der übereinkunftsmässige Ausdruck einer Thatsache. Durch weitere Uebereinkunft kann dann für jede Substanz eines der möglichen Multiplen festgesetzt werden und man kann übereinkunftsmässig schreiben, z. B.:

Essigsäure	$C_4H_4O_4$
Bernsteinsäure	$C_8O_6H_8$.

91. Legt man den Buchstaben der Formeln aber eine andere Bedeutung unter; betrachtet man sie als den Ausdruck der Atome und der Atomgewichte der Elemente, wie dies jetzt meistens geschieht, so wirft sich die Frage auf: wie gross, oder wie schwer (relativ) sind die Atome? Da die Atome weder gemessen noch gewogen werden können, so ist es einleuchtend, dass nur Betrachtung und Speculation zur hypothetischen Annahme bestimmter Atomgewichte führen kann. Daher kommt es denn, dass die Chemiker nicht einig sind über die relative Grösse der Atome; dass ein Theil derselben den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu:

$$C = 6; \quad H = 1; \quad O = 8$$

ein andrer zu:

$$\text{Ɵ} = 12; \quad H = 1; \quad \text{Ɵ} = 16$$

annimmt*).

Sobald man also die Zusammensetzung der Körper in atomistischen Formeln darstellt, schliesst die Formel (selbst die Verhältnissformel) Hypothesen ein, weil die relativen Grössen der Atome hypothetisch sind. Je nachdem ein Chemiker also die einen oder die andern Atomengrössen für die wahrscheinlichsten hält, wird er schreiben:

Essigsäure	= C H O	oder	$C_4H_4O_4$
Bernsteinsäure	= $C_4H_3O_4$	„	$C_8H_6O_8$

oder aber

Essigsäure	= Ɵ H_2Ɵ	oder	$Ɵ_2H_4Ɵ_2$
Bernsteinsäure	= $Ɵ_2H_3Ɵ_2$	„	$Ɵ_4H_6Ɵ_4$.

92. Die Aequivalentgewichte analoger Substanzen können, wie §. 52 etc. gezeigt wurde, mit Leichtigkeit durch Versuche ermittelt werden. Wenn man die Essigsäure und die Bernsteinsäure z. B. vergleicht mit der Salzsäure, so ergeben sich die Aequivalentgewichte:

Salzsäure	= 36.5
Essigsäure	= 60.0
Bernsteinsäure	= 59.0.

*) In den folgenden Betrachtungen und in dem späteren historischen Theil sind häufig die alten Atomzeichen und Atomgewichte neben den neuen gebraucht. Es bedeutet dabei stets:

alt: C = 6; O = 8; H = 1
neu: Ɵ = 12; Ɵ = 16; H = 1.

Die Aequivalentgewichte, als durch den Versuch direct feststellbar, sind, wenn überhaupt ermittelt, wirkliche Thatsache; und alle Chemiker müssen darüber einerlei Ansicht sein, welche Mengen von analogen Substanzen einander äquivalent sind. Schreibt man die Formeln also so, dass sie äquivalente Mengen darstellen, so werden sie zwar verschiedenes Aussehen gewinnen, jenachdem man die einen oder die andern Atomgewichte annimmt, man wird z. B. schreiben:

Salzsäure	H Cl	oder	H Cl
Essigsäure	$C_4H_4O_4$	„	$\Theta_2H_4\Theta_2$
Bernsteinsäure	$C_4H_3O_4$	„	$\Theta_2H_3\Theta_2$,

aber die durch die Formel ausgedrückten Mengen, die Aequivalente werden, welcher Schreibweise man sich auch bedienen mag, dieselben Gewichtsverhältnisse, dieselben Aequivalentgewichte besitzen. Man hat z. B. für Essigsäure:

$$\begin{array}{lll} C_4 = 4.6 = 24 & \text{oder} & \Theta_2 = 2.12 = 24 \\ H_4 = 4.1 = 4 & & H_4 = 4.1 = 4 \\ O_4 = 4.8 = 32 & & \Theta_2 = 2.16 = 32 \\ \hline \quad 60 & & \quad 60. \end{array}$$

Die chemischen Formeln bezeichnen aber nicht äquivalente Mengen, es sind nicht Aequivalentformeln; sondern vielmehr, wie früher (§. 63) hervorgehoben wurde, Molecularformeln (vgl. §. 162, 167). Wie bei den Atomen, so wirft sich auch hier die Frage auf: wie gross oder wie schwer (relativ) sind die Molecüle der verschiedenen Körper? Nur eine Reihe von Betrachtungen, eine Speculation kann darüber zu einer Ansicht führen; und wie bei den Atomen, ja mehr noch als dort, so weichen auch über die Grösse der Molecüle die Ansichten verschiedener Chemiker von einander ab. Für die Essigsäure sind alle Chemiker darüber einig, dass ein Molecül 93.

Essigsäure = $C_4H_4O_4$ oder $\Theta_2H_4\Theta_2$

für die Bernsteinsäure dagegen nimmt ein Theil der Chemiker die Molecularformel halb so gross an, als die andern:

Bernsteinsäure = $C_4H_3O_4$ oder $\Theta_2H_3\Theta_2$
Oder = $C_8H_6O_8$ „ $\Theta_4H_6\Theta_4$.

Geht man in den Betrachtungen noch etwas weiter, begnügt man sich nicht damit, eine Vorstellung gewonnen zu haben über die Anzahl der Atome der Elemente, die zu Einem Molecül der Verbindung zusammengetreten sind; fragt man vielmehr nach der Art der Lagerung oder Gruppirung der Atome im Molecül (nach der Constitution der Verbindung); so sind der Natur der Sache nach — weil man sich weiter vom Gebiet des Thatsächlichen entfernt und tiefer in Betrachtungen und Speculationen verliert — noch mehr verschiedene Ansichten möglich; und desshalb bedienen sich die verschiedenen Chemiker für ein und dieselbe Substanz einer oft sehr grossen Anzahl verschiedener rationeller Formeln. 94.

Für die Essigsäure, eine der best untersuchten organischen Verbindungen

sind z. B. die folgenden rationellen Formeln gebraucht oder wenigstens vorgeschlagen worden *).

$C_4H_4O_4$ empirische Formel.

$C_4H_3O_3 + HO$ dualistische Formel.

$C_4H_3O_4 \,.\, H$ Wasserstoffsäure-Theorie.

$C_4H_4 + O_4$ Kerntheorie.

$C_4H_3O_2 + HO_2$ Longchamp's Ansicht.

$C_4H + H_3O_4$ Graham's Ansicht.

$C_4H_3O_2 . O + HO$ Radicaltheorie.

$C_4H_3 \,.\, O_3 + HO$ Radicaltheorie.

$\left.\begin{matrix} C_4H_3O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Gerhardt. Typentheorie.

$\left.\begin{matrix} C_4H_3 \\ H \end{matrix}\right\} O_4$ Typentheorie (Schischkoff etc.)

$C_2O_3 + C_2H_3 + HO$. . . Berzelius' Paarlingstheorie.

$HO . (C_2H_3)C_2, O_3$ Kolbe's Ansicht.

$HO . (C_2H_3)C_2, O . O_2$ ditto

$\left.\begin{matrix} C_2(C_2H_3)O_2 \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Wurtz

$\left.\begin{matrix} C_2H_3(C_2O_2) \\ H \end{matrix}\right\} O_2$ Mendius.

$C_2H_2 . \left.\begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\right\} C_2O_2$ Geuther.

$C_2 \left\{\begin{matrix} C_2H_3 \\ O \\ O \end{matrix}\right\} O + HO$ Rochleder.

$\left(C_2 \frac{H_3}{CO} + CO_2\right) + HO$. Persoz.

$\left.\begin{matrix} C_2 \left\{\begin{matrix} C_2 \left\{\begin{matrix} O_2 \\ H \end{matrix}\right. \\ H \end{matrix}\right. \\ \hline H \\ \hline H \end{matrix}\right\} O_2^{-}$ Buff.

95. Eine einmal festgestellte Thatsache kann nie Gegenstand des Streites sein. Die Chemiker können also nie verschiedener Ansicht sein über die procentische Zusammensetzung und über das Aequivalentgewicht genau untersuchter Substanzen. Betrachtungen dagegen können, von denselben Thatsachen als Grundlage ausgehend, je nachdem man der einen oder der anderen vorwiegend Werth beilegt, zu ganz verschiedenen Ansichten führen. Durch Erkenntniss und Berücksichtigung neuer Thatsa-

*) Für deren Vollständigkeit übrigens nicht garantirt werden kann.

chen müssen diese Ansichten der Natur der Sache nach fortwährende Veränderungen erleiden. Da nun die Ansichten über Atomgewicht der Elemente, Moleculargrösse und Constitution der Verbindungen nur aus Betrachtungen hergeleitet werden können, so ist es einleuchtend, dass sie im Verlauf der Entwicklung der Wissenschaft sich fortwährend ändern mussten, dass sie jetzt noch fortwährend sich ändern und dass zu derselben Zeit verschiedene Chemiker verschiedener Ansicht sein können. Zum Verständniss unserer jetzigen Ansichten über diese Gegenstände ist es nöthig, die historische Entwicklung dieser Ansichten, in allgemeinen Zügen wenigstens, zu verfolgen.

Historische Entwicklung der Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen.

Lavoisier's Ansichten. Dualismus; Radicale.

Ein grosser Theil der jetzt noch allgemein oder wenigstens von 96.
einer grösseren Anzahl von Chemikern adoptirten Ansichten über die Constitution der chemischen Verbindungen rührt von Lavoisier, dem eigentlichen Begründer wissenschaftlicher Chemie her. Die völlige Umgestaltung, welche die Chemie durch Lavoisier erfuhr, lässt es unnöthig erscheinen, hier auf die Ansichten früherer Chemiker ausführlicher einzugehen, zu dem ist das für die organische Chemie wichtigste oben (§. 3) schon mitgetheilt worden. Zu den S. 6 besprochenen Ansichten Stahl's muss indessen hier noch zugefügt werden, dass Stahl schon bei den Betrachtungen über die Constitution der Körper von derselben Idee ausging, die auch den späteren Chemikern als Grundlage diente und jetzt noch häufig als solche dient, von der Idee nämlich: man könne aus den Producten der Zersetzung eines Körpers Schlüsse ziehen auf die Constitution des Körpers selbst. Erwähnt zu werden verdient weiter, dass für Stahl schon, wie für die meisten der späteren Chemiker das Studium der Verbrennungserscheinungen den wesentlichen Ausgangspunkt für theoretische Betrachtungen bildete.

Die Verbrennungstheorie von Lavoisier ist der Anfang der neuen 97.
Periode in der Chemie; sie bildet die Grundlage aller späteren Ansichten. Nachdem Lavoisier den Sauerstoff als das bei der Verbrennung thätige Element erkannt hatte, wurden alle Körper der Einwirkung des Sauerstoff's ausgesetzt, alle auf Gehalt an Sauerstoff geprüft. Die Chemie der damaligen Zeit war wesentlich eine Chemie des Sauerstoffs. Bei allen Untersuchungen war der Sauerstoff die Hauptsache; der mit ihm verbundene Theil wurde weit weniger berücksichtigt, es war der Rest, um dessen Zusammensetzung man sich verhältnissmässig wenig kümmerte und den man *la base*, *le radical* nannte. Die einfacheren Verbindungen bestanden aus zwei Theilen: aus Sauerstoff und aus dem Rest.

Die auffallende Verschiedenheit der einfachsten Sauerstoffverbindungen liess sie in zwei Gruppen theilen: in Basen und Säuren. Da durch Zusammenbringen beider die Salze entstanden, so hielt man diese einfach für eine Vereinigung von Säure mit Base. Betrachtungen der Art bildeten die Grundlage und bilden noch jetzt den Hauptinhalt der dualistischen Ansichten, die von Lavoisier bis auf die neueste Zeit in der unorganischen Chemie fast allgemein angenommen wurden und die in ihrer Anwendung auf die organische Chemie die s. g. Radicaltheorie erzeugten.

98. Lavoisier dehnte, wie in anderer Beziehung so auch hier seiner Zeit um vieles vorauseilend, diese Anschauung schon auf die organischen Verbindungen aus. Gerade so, wie er den Stickstoff das Radical der Salpetersäure nennt, gerade so wie er sagt: *le carbone est le radical de l'acide carbonique (Traité élémentaire de Chimie* 1793, S. 251), so spricht er auch von den Radicalen: *oxalique*, *malique*, *citrique*, *tartareux etc.* und versteht darunter stets den Theil der Verbindung, der mit dem Sauerstoff die Säure ausmacht.

Er sagt sogar (a. a. O. S. 209). „*J'ai déjà fait observer, que dans le règne minéral presque tous les radicaux oxidables et acidifiables étaient simples; que dans le règne végétal au contraire et sur-tout dans le règne animal, il n'en existait presque pas qui ne fussent composés au moins de deux substances, d'hydrogène et de carbone; que souvent l'azote et le phosphore s'y réunissaient, et qu'il en résultait des radicaux à quatre bases**)."

Einfluss der atomistischen Theorie und der elektrochemischen Hypothese.

In der nächsten Zeit nach Lavoisier's Tod waren die Chemiker wesentlich mit Ausarbeitung der von ihm und seinen Zeitgenossen angebahnten Untersuchungen und der von ihm ausgesprochenen Ansichten beschäftigt.. Die meisten Untersuchungen, im Sinn der dualistischen Theorie ausgeführt, schienen nur weitere Belege für deren Richtigkeit zu geben.

99. Inzwischen war die von Dalton zuerst durchgeführte Atomentheorie (1804 — 1808), die Higgin's 15 Jahre vorher (1789) schon in ähnlicher Form aufgestellt hatte, von den Chemikern fast allgemein angenommen worden, weil sie den einfachsten Ausdruck und gewissermassen den Schlüssel bot zu den in der Zusammensetzung der chemischen Verbindungen erkannten Gesetzmässigkeiten. Durch sie gewannen

*) Lavoisier muss demnach als der eigentliche Urheber der, von Berzelius nur weiter ausgeführten, Radicaltheorie betrachtet werden; und desshalb ist der den französischen Chemikern von mancher Seite gemachte Vorwurf unbegründet: „die Radicaltheorie habe bei französischen Chemikern wenig Eingang gefunden, bei vielen wohl desshalb, weil sie nicht auf französischem Boden gewachsen."

theoretische Betrachtungen über die Constitution der chemischen Verbindungen wesentlich an Interesse. Hatte man vorher vielleicht klare Vorstellungen nur dunkel auszudrücken vermocht, so war es jetzt an sich verständlich, was man unter Zusammensetzung und Constitution der Verbindung verstand; man meinte die *Lagerung der Atome*. Während die atomistische Theorie so im allgemeinen zu Speculationen anregte und das Interesse an theoretischen Betrachtungen erhöhte, diente sie gleichzeitig zur Verbreitung der dualistischen Ansichten. Obgleich an sich nicht eigentlich dualistisch, konnte sie doch — und wurde es von Anfang an — dualistisch aufgefasst werden, und sie schien so, weil sie mit dem Dualismus leicht in Uebereinstimmung gebracht werden konnte, demselben zur Stütze zu dienen.

Weit mehr noch trugen zur Verbreitung der dualistischen Ansicht 100.
die Vorstellungen bei, die man sich von der Ursache der chemischen Verwandtschaftserscheinungen machte. Man hatte gefunden, dass der elektrische Strom Verbindungen zersetzt*) und Verbindungen veranlasst**); man fand, dass der galvanische Strom in ähnlicher Weise zersetzend einwirkt***); man beobachtete weiter, dass bei Berührung ungleichartiger Substanzen stets Elektricitätserscheinungen auftreten†) und dass bei chemischer Einwirkung stets gleichzeitig elektrische Phänomene stattfinden. Man schloss daraus, nicht etwa, dass chemische und elektrische Erscheinungen, weil gleichzeitig auftretend, von derselben Ursache bedingt seien; man hielt vielmehr die elektrischen Eigenschaften der Atome für die Ursache der chemischen Verwandtschaftserscheinungen. Die am besten ausgebildete und am meisten verbreitete *elektrochemische Theorie*, die von *Berzelius* (1819), nahm an: die Atome der Körper sind an den entgegenstehenden Polen mit entgegengesetzten Elektricitäten beladen, so dass stets die eine Elektricität vorherrschend ist; die Anziehung der ungleichen Elektricitäten und die Ausgleichung derselben veranlasst die chemische Verbindung.

Da ein Gegensatz der Elektricitäten die Ursache der chemischen Vereinigung war, so musste die Verbindung nothwendig aus zwei Theilen bestehen, welchen diese entgegengesetzten Elektricitäten eigen waren. Die elektro-chemische Theorie fügte also den dualistischen Ansichten nichts wesentlich Neues bei, aber sie diente denselben nicht nur zur Stütze, sie liess dualistische Zusammensetzung geradezu nothwendig erscheinen.

*) Wasser: *Deymann* und *Paets van Troostwyk*, 1789. — Ammoniak: *Berthollet* 1785.

**) Wasser: *Watt*, 1781. — Salpetersäure: *Cavendish*, 1784.

***) Wasser: *Nicholson* und *Carlisle*, 1800. — Salze: *Berzelius* und *Hisinger*, 1803.

†) *Galvani*, 1790.

Dass die elektro-chemische Theorie ungemein rasch Eingang fand, und dass sie sich lange eines fast allgemeinen Beifalls erfreute, hat seinen Grund nicht sowohl darin, dass ihre Erklärungen gerade besonders befriedigend waren; es ist vielmehr wesentlich dem Umstand zuzuschreiben, dass sie gleich von Anfang in abgerundeter Form, und es lässt sich nicht läugnen, in geistreicher Weise durchgeführt, auftrat. Befremdend ist es dagegen, dass sie jetzt, nachdem das Hypothetische ihrer Grundlage und das Nichtübereinstimmen mit den einfachsten Thatsachen so häufig nachgewiesen worden ist, noch immer Anhänger hat; befremdend ist es namentlich, dass einzelne ihrer Anhänger sie geradezu zu einem Glaubensartikel erhoben haben, über dessen Begründetsein sie in keiner Weise Betrachtungen anzustellen sich veranlasst finden. Das selbstbefriedigte und absprechende Auftreten der elektro-chemischen Theorie macht es nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass selbst die am häufigsten und merkwürdigerweise noch in neuester Zeit gebrauchte Argumentation — als zerfiele das schwefelsaure Kali bei elektrolytischer Zersetzung in SO_3 und KO — gerade die Auffassung dieses Vorganges ist, welche nachgewiesenermassen mit den Thatsachen im Widerspruch steht.

Berzelius. — Radicaltheorie.

100. Die dualistischen Ansichten über die Constitution der chemischen und zunächst der unorganischen Verbindungen mussten nothwendig zu weiterer Ausbildung der Ideen führen, welche Lavoisier schon über die Constitution der organischen Verbindungen ausgesprochen hatte.

Nachdem Berzelius durch eine Reihe sorgfältiger Versuche (wesentlich 1815 — 1817) das Gesetz der constanten und multiplen Verhältnisse auch für organische Körper bestätigt gefunden hatte, verglich er, ähnlich wie dies Lavoisier schon gethan, die organischen Verbindungen mit den unorganischen und stellte, indem er im Wesentlichen die von Lavoisier 24 Jahre vorher ausgesprochenen Ansichten *) wiederholte, den Satz auf:

„Nachdem wir den Unterschied zwischen den Producten der organischen und der unorganischen Natur, und die verschiedene Art und Weise, wie ihre entfernteren Bestandtheile untereinander verbunden sind, näher kennen gelernt, haben wir gefunden, dass dieser Unterschied eigentlich darin besteht, dass in der unorganischen Natur alle oxydirten Körper ein einfaches Radical haben, während dagegen alle organischen Substanzen aus Oxyden mit zusammengesetztem Radical bestehen. Bei den Pflanzensubstanzen besteht das Radical im Allgemeinen aus Kohlenstoff und Wasserstoff, und bei den Thierstoffen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff.“ (Lehrbuch der Chemie. 2. Aufl. Stockholm 1817, I. 544.)

In der nächsten Zeit wurde diese Ansicht von Berzelius selbst nicht weiter ausgeführt und sie blieb, obgleich die fast gleichzeitige Ent-

*) Vergl. §. 98.

deckung des Cyans (Gay-Lussac 1815) ein treffliches Beispiel eines zusammengesetzten (dem Chlor ähnlichen) Radicales abgab, fast ohne Anhang; wesentlich wohl desshalb, weil fast gleichzeitig für eine der bestgekannten Körpergruppen eine andere Anschauungsweise mitgetheilt wurde, die sich den Thatsachen ebenso gut, wenn nicht besser, anzupassen schien. Gay-Lussac hatte gefunden, dass die Dampfdichte des Alkohols gleich ist der Summe der Dampfdichten des Wassers und des ölbildenden Gases; und, dass man die Dampfdichte des Aethers erhält, wenn man zu zweimal der Dampfdichte des ölbildenden Gases noch die des Wassers addirt. Er schloss daraus, der Alkohol sei eine Vereinigung von 1 Vol. ölbildendem Gas mit 1 Vol. Wasser, der Aether eine Verbindung von 2 Vol. ölbildendem Gas mit 1 Vol. Wasser. Nicht nur die damals vom Aether und Alkohol bekannten Thatsachen fanden durch diese Anschauung ihre einfachste Deutung, auch die von Dumas und Boullay 1828 entdeckten zahlreichen Verbindungen konnten nach ihr in einfacher Weise dargestellt werden. Da die erste Zusammenstellung einer grösseren Anzahl von auseinanderentstehenden Substanzen in dieser Anschauungsweise — der s. g. Aetherintheorie — gegeben wurde, so musste sie natürlich, obgleich nie auf eine grössere Anzahl organischer Substanzen ausgedehnt, der Annahme der Radicaltheorie hindernd im Wege stehen.

Die Aetherintheorie nahm in allen vom Alkohol sich ableitenden Körpern die Gruppe C_4H_4 an; sie verglich so diese Verbindungen wesentlich mit dem Ammoniak und seinen Salzen.

Aetherin (Oelbildendes Gas)	C_4H_4	NH_3	Ammoniak
Aether	$C_4H_4 + HO$	$NH_3 + HO$	Ammoniumoxyd
Alkohol	$C_4H_4 + 2HO$	$NH_3 + 2HO$	Ammoniumoxydhydrat
Chloräthyl	$C_4H_4 + HCl$	$NH_3 + HCl$	Salmiak
Schwefeläthyl	$C_4H_4 + HS$	$NH_3 + HS$	Schwefelammonium
Mercaptan	$C_4H_4 + 2HS$	$NH_3 + 2HS$	Schwefelwasserstoff-schwefelammonium
Schwefelweinsäure	$C_4H_4 + 2(SO_3 . HO)$	$NH_3 + 2(SO_3 . HO)$	Saures schwefelsaures Ammoniak.
etc.		etc.	

Die weitere Ausbildung der Radicaltheorie wurde zunächst veranlasst durch die ausgezeichneten Untersuchungen, welche Liebig und Wöhler 1832 über die Benzoylverbindungen anstellten. Diese Untersuchungen zeigten, dass in den Benzoylverbindungen eine zusammengesetzte Atomgruppe (Benzoyl $= C_{14}H_5O_2$) angenommen werden kann, die in ihren Verbindungsverhältnissen mit den einfachen Radicalen (Metallen) der unorganischen Natur die grösste Analogie zeigt und wie diese von einer Verbindung in eine andere übertragen werden kann. Berzelius begrüsste diese Entdeckung mit besonderer Freude; er meinte: es breche 103.

ein neuer Tag jetzt an für die Chemie überhaupt und besonders für die Radicaltheorie. Er schlug vor, das neu entdeckte Radical statt Benzoyl, Proïn oder Orthrin zu nennen (von πρωΐ morgens — und ὄρθρος der Morgen). Er entwickelte jetzt die Radicaltheorie ausführlicher, indem er sie zunächst (1834) auf den Alkohol und seine Umwandlungsproducte anwandte, in welchen er das den Metallen analoge Radical Aethyl $= C_4H_5$ annahm. Während die Aetherintheorie diese Substanzen mit dem Ammoniak und seinen Verbindungen verglichen hatte, verglich die Radicaltheorie (speciell: Aethyltheorie) dieselben Körper mit dem Kalium und seinen Verbindungen. Da nun gerade in jener Zeit in den Ammoniaksalzen ein dem Kalium analoges, zusammengesetztes Metall angenommen wurde, so musste natürlich in demselben Maasse, in welchem die Theorie des Ammoniums die Ammoniaktheorie verdrängte, auch die Radicaltheorie den Sieg über die Aetherintheorie davon tragen. In der That fand die Radicaltheorie jetzt fast allgemeinen Beifall. Die deutschen Chemiker besonders schlossen sich an und Liebig definirte, wie S. 9 erwähnt, die organische Chemie als Chemie der zusammengesetzten Radicale. Auch die französischen Chemiker traten, zum Theil freilich nur für kurze Zeit, zur Radicaltheorie über, und selbst Dumas, der bisher der Aetherintheorie gehuldigt hatte, gab bei persönlicher Zusammenkunft den Argumenten von Liebig nach und erklärte sich (1837) für einen Anhänger der Radicaltheorie.

So war, freilich für nicht lange, Eine theoretische Anschauung von allen, wenigstens von den bedeutenden Chemikern adoptirt. —

104. Die Radicaltheorie ist ihrer Grundidee nach dualistisch. Wenn dies bei den früheren Entwicklungen derselben nicht besonders hervorgehoben wurde, so geschah dies, weil es sich zu einer Zeit, in welcher dualistische Ansichten allgemein und fast ohne Widerspruch angenommen waren, von selbst verstand. Da man die dualistische Constitution der unorganischen Verbindungen für absolut bewiesen hielt, war es nur nöthig zu sagen: die organischen Verbindungen sind den unorganischen analog zusammengesetzt, mit dem einen Unterschied, dass zusammengesetzte Atomengruppen, Radicale, die Rolle von Elementen spielen, also wie diese mit Elementen und unter einander Verbindungen eingehen und von einer Verbindung durch Austausch in andere übertragen werden können. Das eigentliche Wesen der Radicaltheorie ist also nicht sowohl ein Vergleichen der organischen Verbindungen mit den unorganischen; sondern vielmehr gleichzeitig eine Anwendung der bei den unorganischen Verbindungen für wahr gehaltenen dualistischen Hypothese auf die organischen Substanzen.

In welcher Weise die Radicaltheorie organische Körper mit unorganischen verglich, zeigt das folgende Beispiel:

Kalium	K	$Ae = C_4H_5$	Aethyl
Kali	KO	AeO	Aether
Kalihydrat	KO + HO	AeO + HO	Alkohol
Chlorkalium	KCl	AeCl	Chloräthyl
Schwefelkalium	KS	AeS	Schwefeläthyl

Schwefelwasserstoff-schwefelkalium	$KS + HS$	$AeS + HS$	Mercaptan
Saures schwefelsaures Kali	$KO.SO_3 + HO.SO_3$	$AeO.SO_3 + HO.SO_3$	Schwefelweinsäure.

Die jetzt noch vielfach gebrauchte Nomenclatur der organischen Verbindungen, von der Radicaltheorie herrührend, ist eine Anwendung der in der unorganischen Chemie gebräuchlichen und durch die dualistische Hypothese veranlassten Bezeichnungsweise. Die Namen der Radicale enden meistens auf yl, von $\tilde{v}\lambda\eta$ = Stoff.

Diese Uebereinstimmung der Ansichten dauerte indess nicht lange. 105.
Merkwürdige Thatsachen, die von französischen Chemikern anfangs vereinzelt, bald aber in reichlicher Anzahl entdeckt wurden, liessen die Frage aufwerfen, ob der Sauerstoff, das Chlor und andere elektronegative Elemente in die Radicale eintreten könnten oder nicht. Berzelius, der anfangs das sauerstoffhaltige Radical der Benzoylverbindungen mit so grosser Freude begrüsst hatte, hielt jetzt die Annahme sauerstoffhaltiger Radicale für völlig unzulässig. „Eine solche Ansicht, sagt Berzelius (Lehrbuch „5te Aufl. I. 674) ist derselben Art, wie wenn man die schweflige Säure „für das Radical der Schwefelsäure, oder das Manganhyperoxyd für das „Radical der Mangansäure ansehen wollte. Ein Oxyd kann kein Radi„cal sein. Es liegt im Begriff des Wortes Radical, dass es den Körper „bedeutet, welcher in dem Oxyd mit Sauerstoff verbunden ist.

Nach der einen Ansicht erschien die Benzoesäure z. B. vergleichbar dem Kalihydrat, sie enthielt das Radical: Benzoyl $C_{14}H_5O_2$; die Essigsäure in ähnlicher Weise betrachtet, war das Oxydhydrat des Radicals $C_4H_3O_2$:

Kalihydrat	$K . O + HO$
Benzoesäure	$C_{14}H_5O_2 . O + HO$
Essigsäure	$C_4 H_3O_2 . O + HO.$

Die andere Ansicht nahm sauerstofffreie Radicale an, deren höhere, sauerstoffreichere Oxyde in Verbindung mit Wasser die Säuren bildeten; die zwei organischen Säuren wurden dann mit der Schwefelsäure vergleichbar.

Schwefelsäure	$S . O_3 + HO$
Benzoesäure	$C_{14}H_5 . O_3 + HO$
Essigsäure	$C_4 H_3 . O_3 + HO.$

Ungleich grössere Schwierigkeiten machte der älteren Radicaltheorie, von ihrem elektro-chemisch dualistischen Standpunkt aus, die 106.
Deutung der stets zahlreicher entdeckten chlorhaltigen Substanzen, für welche die „Substitutionstheorie“ eine einfache Vertretung von Wasserstoff durch Chlor annahm. Dass zwei elektro-chemisch so verschiedene Körper wie Chlor und Wasserstoff in Verbindungen sich Atom für Atom sollten ersetzen und eine auch nur annähernd ähnliche Rolle spielen können, konnte die Radicaltheorie nie zugeben und ihre Vertreter bemühten sich auf alle mögliche Weise, diese Thatsachen durch andere Deutung mit ihren elektro-chemischen Ansichten in Uebereinstimmung zu bringen, bis sie endlich, der Macht der Thatsachen nachgebend, freilich

unter fortwährendem Widerspruch und halb unbewusst die Hauptlehren der bekämpften Ansicht annahmen. Ehe wir indess diesen Streit der Radicaltheorie gegen die Substitutions - und Typentheorie näher kennen lernen, ist es nöthig, die Geschichte der Entdeckung solcher Substitutionsproducte und die Entwicklung der durch sie veranlassten theoretischen Betrachtungen selbst zu verfolgen.

Ansichten von Laurent und Dumas. Gesetz und Theorie der Substitution; Typentheorie, Kerntheorie.

107. Die Entdeckung neuer Thatsachen, welche mit den herrschenden Theorien im Widerspruch sind oder durch dieselben eine ungenügende Erklärung finden, führt stets zur Aufstellung neuer theoretischer Ansichten. So erzeugte das Studium der merkwürdigen Körper, welche durch Einwirkung von Chlor etc. auf organische Substanzen erzeugt werden, eine Anzahl von für die weitere Entwicklung der Chemie ungemein folgereichen Theorien: die Substitutionstheorie, die Typentheorie und die Kerntheorie.

108. Gay-Lussac hatte die Beobachtung gemacht, dass das Wachs beim Bleichen mit Chlorgas „Wasserstoff verliert, indem es ein Vol. Chlor aufnimmt, welches dem des entzogenen Wasserstoffs ganz gleich ist.“ Dumas beobachtete dasselbe bei dem Terpentinöl; er verfolgte dann die Einwirkung des Chlors auf organische Substanzen genauer und wurde so zu dem empirischen Gesetz der Substitution geführt, welches er zuerst (13. Januar 1834) in folgenden drei Sätzen aussprach:

1) Wenn ein wasserstoffhaltiger Körper der dehydrogenirenden Einwirkung des Chlors, Broms, Jods, Sauerstoffs u. s. w. unterworfen wird, so nimmt er für jedes Atom Wasserstoff, das er verliert, ein Atom Chlor, Brom, Jod oder Sauerstoff auf.
2) Enthält ein wasserstoffhaltiger Körper Sauerstoff, so gilt dieselbe Regel ohne Modification.
3) Enthält ein wasserstoffhaltiger Körper Wasser, so verliert dieses seinen Wasserstoff ohne Ersatz und entzieht man ihm, von diesem Punkt an, eine neue Quantität Wasserstoff, so wird dieser, wie vorher, ersetzt.

Das Dumas'sche Gesetz der Substitution ist, wie man sieht, ein empirisches Gesetz, welches nur die Beziehungen der eintretenden Chlor-Menge zur Menge des austretenden Wasserstoffs ausdrückt, ohne auf die dadurch etwa veranlasste Veränderung in der Natur der Substanz irgendwie Rücksicht zu nehmen.

Statt des Namens Substitution schlug Dumas in dieser ersten Abhandlung schon das Wort Metalepsie vor. — In einer kurz nachher mit Peligot gemeinschaftlich veröffentlichten Arbeit über die Einwirkung des Chlors auf Zimmtaldehyd findet sich zuerst der Vorschlag für die später öfter gebrauchte Nomenclatur, nach

welcher die Anzahl der Chloräquivalente durch den Vocal der angehängten Endsilbe ausgedrückt wird (so dass a = 1, e = 2 etc.); das vierfach gechlorte Zimmtöl wird als: Chlorocinnose beschrieben.

Das Substitutionsgesetz von Dumas gab Veranlassung zu einer 109.
grösseren Anzahl von Versuchen in ähnlicher Richtung; das empirische Gesetz der Substitution wurde bald durch Laurent erweitert, welcher zuerst das entstandene Product seinen Eigenschaften nach mit dem angewandten Substanz verglich und über die Rolle, welche das einwirkende Element bei solchen Substitutionen spielt, Betrachtungen anstellte. So wurde aus dem empirischen Gesetz der Substitution die Theorie der Substitution, deren Hauptinhalt Laurent 1835 so ausdrückte:

Wenn äquivalente Substitution des Wasserstoffs durch Chlor oder Brom stattfindet, so tritt das Chlor an die Stelle, welche vom Wasserstoff eingenommen war und spielt gewissermassen seine Rolle; desshalb muss das gechlorte Product Analogie mit dem Körper zeigen, aus welchem es erhalten wurde.

Die Substitutionstheorie von Laurent ist eine weitere Ausbildung des Dumas'schen Substitutionsgesetzes, was Laurent selbst zugibt, indem er (1835) sagt: „wenn man die zwei Gesetze anwendet, welche Dumas über die Substitution aufgestellt hat;“ sie fügt aber demselben völlig neue Gesichtspunkte bei und muss darum, als wesentlich verschieden, von demselben getrennt werden. Es verdient dies desshalb besonders hervorgehoben zu werden, weil man gewöhnlich die beiden Ansichten zusammenwirft und Dumas für den Urheber der Substitutionstheorie hält, während Dumas so weit davon entfernt war, die Ansichten Laurent's zu theilen, dass er wiederholt gegen dieselben protestirte. Zunächst in den Sitzungen der Pariser Academie, als Laurent (1837, 20. Dec.) gelegentlich der Kerntheorie auch seine Ansichten über die Substitution weiter entwickelte, und dann entschiedener noch, als Berzelius aus Verwechslung ihn statt Laurent wegen dieser Ansichten zu Rede stellte. „Berzelius, so sagt Dumas (1838), legt mir da eine Ansicht unter, die genau das Gegentheil von dem ist, was ich stets behauptet habe, nämlich die, es trete bei dieser Einwirkung das Chlor an die Stelle des Wasserstoffs. Aussagen der Art haben mir nie angehört, und es möchte schwer halten, solche aus den Ansichten zu folgern, welche ich über diese Thatsache aufgestellt habe. Wenn man mir die Angabe unterlegt, dass der Wasserstoff durch Chlor vertreten wird, welches ganz dieselbe Rolle spielt, so schreibt man mir eine Meinung zu, gegen die ich feierlich protestire, indem sie mit Allem, was ich je über diesen Gegenstand gesagt habe, in directem Widerspruche steht. Das Gesetz der Substitutionen ist ein empirisches Gesetz, nichts weiter; es drückt die Beziehungen aus zwischen dem Wasserstoff, welcher entweicht und dem Chlor, welches eintritt. Ich bin nicht verantwortlich für die übertriebene Erweiterung, welche Laurent meiner Theorie gegeben hat.“

Während Dumas anfangs protestirt hatte gegen Laurent's An- 110.
sichten bezüglich der Rolle, welche das Chlor bei diesen Substitutionen spielt, so trat er bald, nachdem durch Laurent, Malaguti, Regnault u. a. eine grössere Anzahl von Substitutionsproducten entdeckt worden war

und nachdem er selbst die Trichloressigsäure dargestellt hatte, zu denselben über. Er ging sogar weiter, er dehnte diese Ansichten auch auf den Sauerstoff aus und entwickelte zuerst 1839 und dann ausführlicher in einer Reihe von Abhandlungen „über die chemischen Typen" die Typentheorie, deren Hauptsätze er 1839 so ausdrückte:

1) Die Elemente eines zusammengesetzten Körpers können in sehr vielen Fällen ersetzt werden, und zwar nach gleichen Aequivalenten, durch andere Elemente, oder auch durch zusammengesetzte Körper, welche die Rolle der einfachen spielen.
2) Wenn solche Substitution zu gleichen Aequivalenten stattfindet, so behält der Körper, in welchem Vertretung stattgefunden hat, seinen chemischen Typus bei und das eingetretene Element spielt in ihm dieselbe Rolle, wie das Element, welches entzogen worden ist.

Dumas unterscheidet dann noch chemische und mechanische Typen. Zu demselben chemischen Typus zählt er alle die Verbindungen, welche eine gleich grosse Anzahl von Aequivalenten auf dieselbe Weise vereinigt enthalten und welche dieselben Fundamentaleigenschaften besitzen. Zu demselben mechanischen Typus oder Molecular-Typus rechnet er (indem er Ansichten, welche Regnault zuerst ausgesprochen hatte, adoptirt und weiter ausdehnt), alle die Substanzen, welche zwar eine gleich grosse Anzahl von Aequivalenten enthalten, aber dabei in ihren Eigenschaften wesentlich verschieden sind. — Er hebt dann noch besonders hervor: „dass die Eigenschaften einer Verbindung vorzugsweise durch die Lagerung der Theilchen und weit weniger durch deren Natur bedingt seien."

An einer anderen Stelle (1840) drückt Dumas die Typentheorie in folgender Weise aus: Man kann die Verbindungen mit Planetensystemen vergleichen, worin die Atome durch Affinität zusammengehalten sind. Wird darin ein Atom der einen Materie durch das einer anderen ersetzt, so bleibt dasselbe System. Es kann hiebei ein einfaches Atom durch ein zusammengesetztes vertreten werden, ohne dass dadurch die allgemeine Constitution geändert wird. Erfolgt die Substitution nach gleicher Atomzahl und bleibt die gegenseitige Stellung der Atome, so behält die neue Verbindung denselben Typus.

111. Wenn man die Typentheorie mit Laurent's Substitutionstheorie vergleicht, so sieht man leicht, dass sie in den Hauptpunkten nur eine Erweiterung derselben, aber eine wesentliche Erweiterung derselben, ist.

Dies gibt auch Dumas selbst zu. Er sagt 1840: „Da der Haupteinwurf, welchen man der Nebeneinanderstellung der Essigsäure und der Chloressigsäure entgegengesetzt hat, in der ähnlichen Rolle liegt, welche man dem Chlor und dem Wasserstoff zuzuschreiben genöthigt ist, so ist es von Wichtigkeit hier zu bemerken, dass Laurent, lange bevor der Versuch dies positiv entschieden hatte, auf der Identität der Rolle des Chlors mit der des Wasserstoffs bei den durch Substitution gebildeten Körpern, bestanden hat." Und später (1857): „Was Laurent später erkannte, ist, dass bei Substitutionserscheinungen der Typus beibehalten

wird, das heisst, dass das Chlor nicht nur an die Stelle des Wasserstoffs tritt, sondern auch dieselbe Rolle spielt, wie er. Die Wichtigkeit dieses Gesichtspunktes ist einleuchtend, aber er kam nach den vorhergehenden und diente ihnen als Ergänzung."

Bei unbefangener Betrachtung kommt man also zu der Ansicht, 112.
dass Laurent und Dumas gleich sehr bei Entwicklung dieser Ansichten betheiligt sind, dass weder der eine noch der andere als einziger Urheber der Substitutions- oder der Typentheorie betrachtet werden kann; dass vielmehr die Verdienste beider nicht getrennt werden können. Dabei muss aber gleichzeitig zugegeben werden, dass Dumas durch seine Entwicklung der Typentheorie in so fern einen grösseren Einfluss auf die Entwickelung der Wissenschaft ausübte, als er (abgesehen davon, dass sein Name und seine Stellung den von ihm vertretenen Ansichten rascher Anhang verschafften) gelegentlich dieser zuerst mit Energie den Ansichten von Berzelius und besonders der elektrochemisch-dualistischen Hypothese entgegentrat. Er war der erste, der diesen Ansichten den Fehdehandschuh hinwarf, indem er (1839) sagte: „Aber diese elektro-chemischen Vorstellungen, diese specielle den Atomen der einfachen Körper zugeschriebene Polarität, beruhen sie denn auf so evidenten Thatsachen, dass man sie zu Glaubensartikeln erheben dürfte? Oder wenn sie als Hypothesen betrachtet werden sollen, haben sie wenigstens die Eigenschaft, sich den Thatsachen anzupassen, sie zu erklären, sie mit einer so vollkommenen Sicherheit vorauszusetzen, da man bei chemischen Untersuchungen grossen Nutzen daraus gezogen hätte? Man muss zugeben, dass dem nicht so ist!" Dumas gab so Veranlassung zu dem erbitterten Kampf, welchen Berzelius und seine Anhänger gegen die Anhänger der Substitutions- und Typentheorie führten und aus welchem diese Ansichten in vollkommenerer Form und in den Hauptsachen siegreich hervorgingen; wesentlich weil man einerseits nur zu Legionen neuer und stets complicirterer Hypothesen seine Zuflucht nehmen konnte, während man andrerseits eine wirksamere Waffe, ein fortwährend wachsendes Heer neuer Entdeckungen ins Feld sandte.

Wir werden später sehen, wie die Substitutions- und Typentheorie, trotz des Widerspruchs, den sie anfangs fand, die Hauptgrundlage der Entwicklung der theoretischen Ansichten wurde und wie aus ihr die jetzigen Ansichten hervorwuchsen.

Kerntheorie. Erwähnung verdient hier noch die unter dem Namen „Kerntheorie" bekannte Anschauungsweise der organischen Verbindungen, welche Laurent 1836 zuerst aufstellte und in späteren Abhandlungen weiter ausführte. 113.
Obgleich für die Entwicklung der theoretischen Ansichten im Allgemeinen von verhältnissmässig untergeordneter Bedeutung, ist diese Theorie desshalb hier zu erwähnen, weil sie von Gmelin adoptirt wurde und in dessen trefflichem Handbuche sogar dem System zu Grunde gelegt ist.

Indem Laurent sich bemühte, eine Vorstellung zu gewinnen von der Lagerung der Atome in einer chemischen Verbindung, verglich er diese mit einer

geometrischen Figur, mit einer Säule z. B., deren Kanten und Ecken durch aneinander gelagerte Atome gebildet werden. Es kann dieser Säule keine Kante (kein Atom) entzogen werden, ohne dass sie zusammenfällt; tritt dagegen an die Stelle des entzogenen Atoms ein anderes, so bleibt die Gruppe als solche bestehen, denn die neu eingefügte Kante, wenn auch von anderem Material, hält nach wie vor das Gebäude zusammen. Ausserhalb dieser Säule, an diesen Kern also, können sich andere Atome in Form von Pyramiden z. B. auflagern und ihn sogar völlig umhüllen.

Solche zusammengesetztere Verbindungen sind dann, ähnlich wie Krystalle durch mechanische Mittel, so durch chemische Einwirkung spaltbar; die secundäre Hülle kann von dem primitiven Kern entfernt werden.

114. Der Hauptinhalt der Kerntheorie kann in die folgenden Sätze zusammengefasst werden:

Die Atome der organischen Verbindungen sind theils Kerne, theils Verbindungen der Kerne mit verschiedenen sich ausserhalb an die Kerne anlagernden Stoffen.

Die Kerne sind Zusammenhäufungen von Kohlenstoffatomen mit den Atomen einiger anderer Elemente, nach einer für jede Art von Kern bestimmten Zahl und Ordnung, zu mathematischen Figuren.

In den nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Kernen (Stammkernen) kann 1 oder mehrere oder sogar alle Atome Wasserstoff durch Atome anderer Elemente und sogar durch Atomgruppen ersetzt werden, welche dabei genau dieselbe Stelle einnehmen, wie die Wasserstoffatome; so entstehen die abgeleiteten Kerne, oder Nebenkerne. Dabei kommt es also weit mehr auf die Stellung der Atome als auf ihre Natur an.

Tritt bei einer Zersetzung kein Kohlenstoff aus der Verbindung aus, so bleibt der Kern entweder unverändert oder er geht in einen mehr oder weniger abgeleiteten Kern über. Entstehen dagegen zwei oder mehr kohlenstoffhaltige Producte, tritt also Kohlenstoff aus, so enthalten die neuen Verbindungen kohlenstoffärmere Kerne, die anderen Reihen angehören.

Vertretung der Atome im Kern ändert die Fundamentaleigenschaften nicht (das Chlor im Kern ist z. B. durch gewöhnliche Reagentien nicht nachweisbar). Was sich dagegen ausserhalb des Kerns anlagert, ändert vollständig die Eigenschaften der Verbindung; auch werden diese ausserhalb des Kerns sich anlagernden Atome weit leichter angegriffen, ersetzt oder weggenommen.

Die Anzahl der Kohlenstoffatome im Kern ist stets eine paare; ebenso die Anzahl aller übrigen Kernatome.

Die Natur und Anzahl der sich an den Kern anlagernden Atome ist von wesentlichem Einfluss auf die Natur der Verbindung. So sind z. B. Anlagerungen von 2 Atomen Sauerstoff zum Kern neutrale Oxyde, durch Anlagerung von 4 Atomen Sauerstoff entstehen einbasische, durch Anlagerungen von 6 Atomen Sauerstoff zweibasische Säuren. —

Einige Beispiele werden diese Anschauung klarer machen.

Stammkern: Vine (ölbildendes Gas) C_4H_4

Verbindungen des Stammkernes

Aether	$C_4H_4 + HO$
Alkohol	$C_4H_4 + 2HO$
Chloräthyl	$C_4H_4 + HCl$
Aldehyd	$C_4H_4 + O_2$

Essigsäure	$C_4H_4 + O_4$
Elaylchlorid	$C_4H_4 + Cl_2$
Gepaarte Verbindungen des Stammkerns	
Schwefelsäure-äthyläther . .	$C_4H_4 + HO + SO_3$
Aethylschwefelsäure . . .	$C_4H_4 + 2HO + 2SO_3$
Abgeleitete Kerne	
Sauerstoffkern (unbekannt) .	$C_4H_2O_2$
Oxalsäure	$C_4H_2O_2 + O_6$
Chlorkern	$C_4H\,Cl_3$.
Chloral	$C_4H\,Cl_3 + O_2$
Trichloressigsäure	$C_4H\,Cl_3 + O_4$
Chlorkern (Chlorkohlenstoff) . .	C_4Cl_4
Perchlorvinäther	$C_4Cl_4 + ClO$
Anderthalbchlorkohlenstoff .	$C_4Cl_4 + Cl_2$
Amidkern	$C_4(NH_2)H_3$
Acetamid	$C_4(NH_2)H_3 + O_2$
Glycocoll	$C_4(NH_2)H_3 + O_4$ etc.

Die Formeln der Kerntheorie sind, wie man leicht sieht, sämmtlich verschieden von denen der Radicaltheorie (die Radicale enthalten stets eine unpaare Anzahl von Atomen) sie fallen dagegen für viele Verbindungen zusammen mit denen der Aetherintheorie (§. 102).

Die Kerntheorie war, weil sie nach einem einheitlichen Princip, und dabei nach verhältnissmässig leicht nachweisbaren Merkmalen, nach der Zusammensetzung nämlich, die Verbindungen zusammenstellt, besonders gut zur Systematik geeignet; wesentlich desshalb wurde sie von Gmelin adoptirt. Sie hat jetzt keine Anhänger mehr und konnte darum hier nur dem Hauptinhalte nach mitgetheilt werden.

Streit der elektrochemischen Radicaltheorie gegen die Substitutionstheorie.

„Die Gewohnheit einer Meinung erzeugt oft die völlige Ueberzeugung 115.
von ihrer Richtigkeit; sie verbirgt die schwächeren Theile davon und macht uns unfähig, die Beweise dagegen anzunehmen.“ So sagt Berzelius, man könnte meinen prophetisch, gelegentlich der Entwicklung der elektro-chemischen Hypothese (Lehrbuch, 1827. Bd. III, S. 50). In der ganzen Entwicklung der Wissenschaft ist dies auf keine Ansicht mit grösserem Recht anwendbar, als auf die elektro-chemische Hypothese selbst.

Die zahlreichen Thatsachen der Substitution, von welchen im Vorigen die Rede war, standen mit der Grundidee der elektro-chemischen Hypothese im Widerspruch. Wie war es möglich, dass zwei in ihren Haupteigenschaften so verschiedene Elemente, dass das elektronegative Chlor und der elektropositive Wasserstoff sich in Verbindungen sollten ersetzen können; wie konnte sich Jemand zu der Ansicht verirren, dass beide dieselbe Rolle spielen?

Alle Arten von Widerspruch erhoben sich gegen die Thatsachen der Substitution und gegen die durch sie veranlassten Theorien. Anfangs

bezweifelte man die Wahrheit der Thatsachen; aber neue Analysen und zahlreiche neue Entdeckungen stellten die Thatsachen fest. Dann versuchte man die Auffassung der Thatsachen lächerlich zu machen oder an die Stelle der von den Anhängern der Substitutionstheorie gegebenen Erklärungen andere zu setzen, die mit dem herrschenden Lehrgebäude in besserer Uebereinstimmung standen.

So lange Laurent der einzige Vertreter der Substitutionstheorie war, schien es kaum nöthig, diesen Ansichten mit Ernst entgegenzutreten; als aber Dumas sie adoptirt, als er ihnen in der Typentheorie noch mehr Ausdehnung gegeben hatte, war es doch geboten, sie mit Energie zu bekämpfen. Berzelius erkannte von Anfang an die Tragweite der Dumas'schen Ansichten.

In seinen „Bemerkungen zur Substitutionstheorie" sagt er (1839): „Die Schlüsse, „welche Dumas aus seiner interessanten Entdeckung (Trichloressigsäure) zieht, „sind: dass in der unorganischen Chemie die leitende Grundidee der Isomorphis- „mus sei, von welchem man wisse, dass er mit den elektro-chemischen Ansichten „im Widerstreit stehe; und dass in der organischen Chemie die Substitutionstheorie „dieselbe Rolle spiele wie der Isomorphismus in der unorganischen. Er spricht „dabei die Hoffnung aus, dass man einst noch auf dem Wege der Erfahrung diese „beiden unter derselben Benennung werde begreifen können. Daraus folge, dass „die damit unvereinbaren elektro-chemischen Ansichten für die Substitutionstheorie „aufgegeben werden müssten, zumal da sie nicht so befriedigend wie diese die Ei- „genschaften der Verbindungen voraussehen lasse. Diese Darstellung enthält un- „bedingt den Umsturz des ganzen chemischen Lehrgebäudes, so wie es jetzt ist."

116. Er suchte zu zeigen, dass die Trichloressigsäure der Essigsäure durchaus nicht ähnlich sei, dass beide vielmehr in den Fundamentaleigenschaften völlig verschieden seien. Die Essigsäure sei ein Oxyd des Radicals C_4H_3; die Trichloressigsäure eine mit Chlorkohlenstoff gepaarte Oxalsäure:

Essigsäure . . .	$C_4H_3 . O_3 + HO$
Trichloressigsäure	$C_2Cl_3 + C_2O_3 + HO.$

Für die zahlreichen Substitutionsproducte, welche bald nachher von Malaguti und Regnault entdeckt wurden, ersann Berzelius ähnliche Formeln, so war:

Dichloräthyläther . . .	=	$C_4H_3 . O_3 + 2C_4H_3 . Cl_3$
Perchloräthyläther . . .	=	$C_2O_3 + 5C_2Cl_3$
Dichloressigäther . . .	=	$2C_4H_3 . O_3 + C_4H_3 . Cl_3$
Dichlorameisenäther . .	=	$2C_2H . O_3 + C_2H . Cl_3 + 2C_4H_3 . O_3 + C_4H_3 . Cl_3$
Trichlorbenzoeäther . .	=	$2C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_5 . Cl_3 + C_4H_3 . O_3 + 2C_4H_3 . Cl_3$
Monochlormethyloxyd .	=	$C_2H_2 . O_2 + C_2H_2 . Cl_2$
Dichlormethyloxyd . .	=	$C_2H . O_3 + 2C_2H . Cl_3$
Perchlormethyloxyd . .	=	$CO_2 + 3CCl_2$
Gechlortes Schwefeläthyl	=	$SH + 4CCl.$

117. Solche Formeln, obgleich von Berzelius als wahrer Ausdruck der Thatsachen und als an sich einleuchtend empfohlen, konnten nicht wohl Beifall finden. In der That trat ihnen Liebig direct entgegen.

Er sagt (1839): „Im Interesse der Sache selbst glaube ich erklären zu „müssen, dass ich die Ansichten von Berzelius nicht theile, weil sie auf einer Menge „von hypothetischen Voraussetzungen beruhen, für deren Richtigkeit jede Art von Be„weis fehlt. Man hat in der unorganischen Chemie die sonderbare Erfahrung ge„macht, dass das Mangan der Uebermangansäure durch Chlor vertreten werden „kann, ohne die Form der Verbindungen zu ändern, welche die Uebermangansäure „mit Basen zu bilden vermag. Eine grössere Unähnlichkeit kann es kaum geben, „als die zwischen Mangan und Chlor. An eine Erfahrung der Art lässt sich keine „Discussion knüpfen, wir sind gezwungen, die Thatsache für das gelten zu lassen, „was sie an und für sich ist. Chlor und Mangan können sich in gewissen Verbin„dungen vertreten, ohne Aenderung der Natur der Verbindung. Ich sehe nicht „ein, warum ein ähnliches Verhalten für andere Körper, für Chlor und Was„serstoff z. B., für unmöglich gehalten werden soll, und gerade die Auffassung der „Erscheinungen, so wie sie von Dumas hingestellt wird, scheint mir den Schlüs„sel zu den meisten Erscheinungen in der organischen Chemie abzugeben. Ohne „zu leugnen, dass sich in einer grossen Anzahl von Verbindungen die Körper nach „ihrer Stellung in der elektrischen Reihe vertreten, glaube ich, dass aus dem Ver„halten der organischen Verbindungen der Schluss gezogen werden muss: dass „eine allgemeine gegenseitige Vertretung von einfachen sowohl als von zusammen„gesetzten, nach Art der isomorphen Körper als ein durchgreifendes Naturgesetz „anzusehen ist; dass sogar eine gegenseitige Vertretung stattfindet zwischen Kör„pern, die weder eine ähnliche Form noch eine ähnliche Zusammensetzung be„sitzen etc.

An einer anderen Stelle sagt Liebig: „Ich kann nicht umhin, die „obige Auseinandersetzung von Berzelius mit ein paar Bemerkungen zu „begleiten. Ich theile nämlich die Ansichten nicht, welche er der Zusammen„setzung der von Malaguti entdeckten Verbindungen zu Grunde legt. Ich glaube „im Gegentheil, dass diese Materien durch einfache Substitution entstanden sind; „dass sie mithin nicht nach Art der unorganischen Verbindungen zusammengesetzt „betrachtet werden können. Berzelius hat in der organischen Chemie schon „vor vielen Jahren die Analogie zwischen den unorganischen und organischen Kör„pern geltend gemacht. Er ist der Erste gewesen, der die organischen Säuren, den „Aether etc. als Oxyde zusammengesetzter Radicale betrachtet hat. Diese Ansicht „war ein Leitstern in einem Labyrinth, in dem sich Niemand zurecht zu finden „wusste. Wir können und dürfen diesen Führer nicht verlassen in allen Fällen, „wo er uns Licht gibt und Unbekanntes aufklärt. Allein wenn auch die organi„schen Verbindungen, in gewisser Richtung betrachtet, den unorganischen gleichen, „so weichen sie in unzähligen anderen davon ab; sie besitzen Eigenthümlichkeiten, „die wir gelten lassen müssen, weil wir sie nicht erklären können. Dieses Gelten„lassen führt nun zu weiteren Ansichten, in ihm liegt von selbst die Fortbildung, „die Erweiterung und Vervollkommnung unserer Begriffe. Bis zu einem bestimm„ten Punkt folgen wir also den Principien der unorganischen Chemie, aber über „diesen Punkt hinaus, wo sie uns verlassen, wo sie anstatt Verwicklungen zu lö„sen, Verwicklungen schaffen, über diesen Punkt hinaus bedürfen wir neuer Prin„cipien.“

Einwände solcher Art machten die Vertheidigung der elektrochemisch-dualistischen Ansichten zu einer misslichen Aufgabe. Indessen 118.
fuhr Berzelius fort, die neue Ansicht mit allen möglichen Mitteln zu bekämpfen. Um die neuentdeckten Thatsachen mit den alten Hypothesen

in Uebereinstimmung zu bringen, erfand er mit beispielloser Fruchtbarkeit an Hypothesen für jeden neuen Körper neue Formeln; alle wurden in Paarlinge zerlegt, überall neue Radicale angenommen; fast jede neue Substanz enthielt ein neues Radical. Dabei hielt er ausführlichere Erwähnung der neuen Ansichten in seinem Jahresbericht nicht für der Mühe werth, „weil die Wissenschaft doch keinen Nutzen daraus ziehen würde; weil sie nur Interesse hätten für die blinden Anhänger der Theorie der Metalepsie, dieser wenig wahrscheinlichen Hypothese.“ Er anerkannte die Wichtigkeit der Thatsachen, bisweilen sogar Laurent's Geschick im Experimentiren, bedauerte aber dabei den Zustand seines Gehirns und gab höchstens zu, dass hie und da eine klare Idee durch den Galimatias durchblicke. —

119. Inzwischen hatten sich die Thatsachen der Substitution rasch gemehrt. Aus Substanzen, die den verschiedensten Körpergruppen zugehörten, waren Substitutionsproducte erhalten worden, die in den hauptsächlichsten Eigenschaften mit der Muttersubstanz übereinstimmten. Als es gar Melsens (1842) gelang, aus der Trichloressigsäure wieder Essigsäure zu erzeugen, da war die Ansicht, dass beide Säuren keine Aehnlichkeit zeigten und desshalb durch verschiedene rationelle Formeln dargestellt werden müssten, nicht mehr haltbar. Da man es früher für unzulässig erklärt hatte, die Chloressigsäure für der Essigsäure analog zusammengesetzt zu halten und sie als gepaarte Oxalsäure betrachtet hatte

Essigsäure $C_4H_3 . O_3 + HO$
Chloressigsäure . . $C_2Cl_3 + C_2O_3 + HO$;

so änderte man jetzt nicht die Formel der letzteren, man betrachte vielmehr die Essigsäure ebenfalls als gepaarte Oxalsäure.

Essigsäure $C_2H_3 + C_2O_3 + HO$,

und man fand einen besonderen Beweis dafür gerade in dem Umstand, dass es gelinge, „das Chlor im Paarling durch Wasserstoff zu substituiren.“ Die interessanten, von Kolbe entdeckten Körper (Methyldithionsäure etc.) wurden ihn ähnlicher Weise aufgefasst und gaben für die Richtigkeit dieser Ansicht den Beweis:

Trichlormethyldithionsäure $= C_2Cl_3 + S_2O_5 + HO$
Dichlormethyldithionsäure $= C_2HCl_2 + S_2O_5 + HO$.

Die eine entstand aus der andern, „indem ein Atom Wasserstoff in den
120. Paarling eintrat und in ihm ein Atom Chlor ersetzte.“ Kurz, Berzelius entwickelte jetzt selbst die Substitutionstheorie: das Chlor war im Stande, eine gleichgrosse Anzahl von Wasserstoffatomen zu ersetzen, die Substitution fand aber nur im Paarling statt. Was widersinnig gewesen, so lange man es ohne Hypothese betrachtet hatte, wurde „überraschend klar und einfach,“ nachdem man die Hypothese der Paarlinge hinzu gethan hatte.

So vollständig war man von der Richtigkeit dieser Ansichten überzeugt, dass Berzelius es nicht verstehen konnte, wie Jemand anderer Ansicht sein könne. Als Liebig 1845, in einer Anmerkung zu Hofmann's trefflicher Untersuchung über die Bildung der chlorhaltigen Aniline aus den Chlorsubstitutionsproducten des Isatins, unumwundener noch wie früher den neuen Ansichten beitrat und geradezu erklärte: er glaube, dass die Natur einer chemischen Verbindung nicht von der elektro-chemischen Natur der Elemente, sondern vielmehr von dem Platz, den die Elemente einnehmen, herrühre, hielt ihm Berzelius vor: die Basen seien alle gepaarte Ammoniakverbindungen, es sei also ganz einerlei, ob der Paarling $C_{12}H_4$ oder $C_{12}H_3Cl$ sei, denn immer sei das Ammoniak die Base. —

Dass diese Paarlinge meistens hypothetische Körper waren, brachte der Ansicht keinen Nachtheil. Man brauchte nur daran zu erinnern, dass wenigstens einzelne der früher hypothetischen Körper später dargestellt worden, und dass es überhaupt viele hypothetische Körper gebe. Man hatte sogar noch den Vortheil, dem hypothetischen Paarling durch eine Hypothese alle die Eigenschaften zuschreiben zu können, die zur Erklärung der Eigenschaften der Verbindungen wünschenswerth erschienen.

Aus Freude über die Paarlinge hatte man vergessen, dass man eigentlich die Substitutionstheorie bekämpfen wollte. Während man noch gegen die Substitutionstheorie stritt, hatte man sie ihrem ganzen Inhalt nach angenommen; man drückte sogar in rationellen Formeln (freilich mit Gebrauch zahlreicher Hypothesen) genau das aus, was Laurent, als er die Substitutionstheorie zuerst aufstellte, in Worten aussprach: dass das Chlor gerade an die Stelle trete, welche der Wasserstoff vorher eingenommen.

Genug, die Substitutionstheorie war zugegeben und ist seitdem in alle theoretischen Ansichten aufgenommen.

Neuere Modificationen der Radicaltheorie.

Während des Kampfes gegen die Substitutionstheorie hatte die Ra- 121.
dicaltheorie ihrer selbst vollends vergessen. Die Radicale hatten sich aufgelöst zu Paarlingen; aus der Theorie der Radicale war eine Theorie der Paarlinge geworden. In solch aufgelöstem Zustand befand sich die Radicaltheorie beim Tode von Berzelius. Seine Nachfolger und Anhänger hatten nicht geringe Mühe, aus den Bruchstücken der Radicale (den Paarlingen) sich wieder Radicale zusammenzulesen. So entstanden zahlreiche Modificationen der Radicaltheorie, welche alle, mehr oder weniger von andern theoretischen Ansichten in sich aufnehmend, die Hauptsätze der elektrochemischen Radicaltheorie als Grundlage beibehielten.

Der Einfluss der von Berzelius vertheidigten Paarlingsformeln und 122.
die Anwendung und Vereinigung dieser mit der Radicaltheorie erzeugte die Ansicht der gepaarten Radicale (Kolbe 1848).

Die Essigsäure erscheint dieser Ansicht nach als Oxyd eines Radicals, welches aus Methyl und Kohlenstoff gepaart ist; bei der Benzoesäure ist das Radical

gepaart aus Kohlenstoff und Phenyl; bei der Methyldithionsäure ist der eine Paarling Methyl, der andere (der dem Kohlenstoff der Essigsäure entspricht) ist Schwefel:

Essigsäure	$(C_2\, H_3)C_2 . O_3 + HO$
Benzoesäure	$(C_{12}H_5)C_2 . O_3 + HO$
Methyldithionsäure . . .	$(C_2\, H_3)S_2 . O_5 + HO.$

Solche Radicale werden zum Unterschied von den einfacheren Radicalen (z. B.: Aethyl = C_4H_5; Methyl = C_2H_3 etc.) **gepaarte oder combinirte Radicale** genannt.

123. Die Adoption der Substitutionstheorie führte zur Annahme **substituirter Radicale**; z. B.

Phenol	= Phenyloxydhydrat	$(C_{12}\, H_5)\quad O + HO$
Chlorphenol	= Chlorphenyloxydhydrat . .	$\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_4\\Cl\end{matrix}\right.\right)\quad O + HO$
Picrinsäure	= Trinitrophenyloxydhydrat .	$\left(C_{12}\left\{\begin{matrix}H_2\\(NO_4)_3\end{matrix}\right.\right)O + HO.$

Für die Anhänger der gepaarten Radicaltheorie ist eine solche Substitution auch innerhalb der gepaarten Radicale möglich; so entstehen Verbindungen, welche ein **gepaartes Radical mit substituirtem Paarling** enthalten, z. B.:

Essigsäure	$(C_2H_3\,)C_2 . O_3 + HO$
Trichloressigsäure	$(C_2Cl_3)C_2 . O_3 + HO$
Methyldithionsäure . . .	$(C_2H_3\,)S_2 . O_5 + HO$
Trichlormethyldithionsäure .	$(C_2Cl_3)S_2 . O_5 + HO.$

124. Die Annahme der Substitutionstheorie hat viele Chemiker, selbst Anhänger der Radicaltheorie, veranlasst, die elketrochemische Hypothese zu verlassen, oder wenigstens sie nicht mehr streng in dem früheren Sinn beizubehalten. Andere haben bei Annahme der Substitutionstheorie die elektrochemische Theorie in aller Strenge als einzig sichere Grundlage beibehalten. In welcher Weise aber die Substituirbarkeit elektrochemisch so verschiedener Elemente wie Wasserstoff und Chlor mit der elektrochemischen Theorie in Einklang gebracht werden kann, ist schwer verständlich und würde sicher von Niemanden verstanden worden sein, wenn nicht Chemiker, die gleichzeitig beiden Theorien anhängen, das Räthsel in der Weise gelöst hätten: „da, wo wir dieselben sich vertreten sehen, ist daher anzunehmen, dass das eine derselben oder vielleicht beide, andere elektrochemische Eigenschaften besitzen, als wir ihnen beizulegen gewohnt sind.“ Wobei natürlich noch die weitere Frage zu erörtern bleibt: „Ist es aber denkbar, dass der elektropositive Wasserstoff und das elektronegative Chlor in einem Zustand existiren, wo sie sich dieser elektrochemischen Eigenschaften bis zu einem Grade entäussert haben, dass sie sich in ihren Verbindungen einander vertreten können?“ Eine Frage, die dann nach Betrachtungen über den Status nascens dahin entschieden wird: „Mit anderen Worten: der Wasserstoff ist nicht absolut elektropositiv; und in gleicher Weise, aber in umgekehrtem Sinn lässt sich diese Betrachtung auch auf das Chlor und andere Elemente anwenden.“

125. Auch die früher schon discutirte Frage, ob Sauerstoff im Radical angenommen werden könne oder nicht (vgl. §. 105), erzeugt jetzt noch

Meinungsverschiedenheit unter den Anhängern der Radicaltheorie. Während einige, der Ansicht von Berzelius sich anschliessend, allen Sauerstoff ausserhalb des Radicals annehmen, betrachten andere, wesentlich auf in neuerer Zeit entdeckte Thatsachen gestützt, dieselben Substanzen als Verbindungen sauerstoffhaltiger Radicale. Z. B.

	Sauerstofffreie Radicale.	Sauerstoffhaltige Radicale.
Aldehyd . . .	$C_4\,H_3 . O + HO$. .	$C_4\,H_3O_2 . H$
Essigsäure . .	$C_4\,H_3 . O_3 + HO$. .	$C_4\,H_3O_2 . O + HO$
Acetylchlorid	$C_4\,H_3 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right.$	$C_4\,H_3O_2 . Cl$
Bittermandelöl	$C_{14}H_5 . O + HO$. .	$C_{14}H_5O_2 . H$
Benzoesäure .	$C_{14}H_5 . O_3 + HO$. .	$C_{14}H_5O_2 . O + HO$
Benzoylchlorid	$C_{14}H_5 \left\{ \begin{matrix} O_2 \\ Cl \end{matrix} \right.$	$C_{14}H_5O_2 . Cl.$

Die ausgebildetste der neueren Modificationen der Radicaltheorie 126.
(Kolbe) vereinigt auch hier beide Ansichten und nimmt an: dass die chemischen Verbindungen entferntere Radicale enthalten, die dann durch Vereinigung mit einer gewissen Anzahl von Sauerstoffatomen neue nähere Radicale erzeugen.

So enthält z. B. die Essigsäure das entferntere Radical Acetyl $= C_4H_3 = (C_2H_3)C_2$, welches in Verbindung mit zwei Atom Sauerstoff das nähere Radical: Acetoxyl erzeugt $= C_4H_3O_2 = (C_2H_3)C_2,\ O_2$; die Essigsäure ist also:

$$[(C_2H_3)C_2,\ O_2]O + HO \text{ oder } (C_2H_3)C_2 . O_3 + HO.$$

Es scheint unnöthig, auf ausführlichere Darlegung der zahlreichen 127.
Modificationen der Radicaltheorie hier einzugehen, namentlich weil bei der grossen Mannigfaltigkeit der Ansichten Vollständigkeit unmöglich erlangt werden kann. Der Hypothesenreichthum der Radicaltheorie in der Grundidee sowohl als in der Auffassung der einzelnen Verbindungen ist augenfällig. Die Betrachtung einzelner Verbindungen wird noch öfter Gelegenheit geben, darauf aufmerksam zu machen. Hier verdient nur der Umstand noch besonders Erwähnung, dass viele Chemiker, obgleich äusserlich Anhänger der Radicaltheorie (namentlich insofern sie die Formeln nach der Schreibweise der Radicaltheorie darstellen), diese Theorie nicht mehr in dem ursprünglichen, streng dualistischen Sinn auffassen und namentlich die Radicale nicht mehr für an sich enger geschlossene und in den Verbindungen präexistirende Atomgruppen halten, wie dies von Berzelius und den strengen Anhängern der ursprünglichen Radicaltheorie geschah und von einzelnen Chemikern noch geschieht.

Weitere Entwickelung der Typentheorie.

Die Theorie der Substitution und der Typen, so wie sie Laurent 128.
und namentlich wie sie Dumas entwickelt hatten, enthielt, wäh-

rend sie zum grossen Theil den Thatsachen sich einfach und ungezwungen anpasste, doch gleichzeitig etwas weit gehende Verallgemeinerungen von fast poetischer Färbung. Die zahlreichen Angriffe, welche von Seiten der Radicaltheorie gegen sie vorgebracht wurden, so wie die geistreiche und meist auf neue Experimente gestützte Vertheidigung von Seiten ihrer Anhänger, liessen bald das Zweckmässige und Begründete von dem weniger Wahrscheinlichen unterscheiden. So wurde die Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Chlor, Brom, Jod und die s. g. Nitrogruppe ($N\Theta_2$) durch zahlreiche Versuche dargethan und bald von allen Chemikern adoptirt. Dagegen fand die von Dumas 1840 ausgesprochene Ansicht, „man könne auch mit dem Kohlenstoff wahre Substitutionen vornehmen" weder Anhänger, noch wurde sie von Dumas selbst weiter vertheidigt *). Ebenso fand man bald, dass die durch Einwirkung von Sauerstoff entstehenden Substanzen, eine weit grössere Verschiedenheit von der Muttersubstanz zeigen als die durch Einwirkung von Chlor, Brom, Jod oder Salpetersäure entstehenden Substanzen, in welchen ohne wei-

*) Die Ansicht, dass auch der Kohlenstoff der organischen Substanzen der Substitution fähig sei, veranlasste mehr als irgend eine andere während der Entwicklung der Typentheorie geäusserte Ansicht, den Widerspruch und selbst den Spott anderer Chemiker. So brachten z. B. Liebig's Annalen (1840) eine mit S. C. H. Windler unterzeichnete Correspondenz aus Paris, in welcher ausführlich mitgetheilt wird, dass beim Behandeln des essigsauren Manganoxyduls mit Chlor nicht nur der Wasserstoff, der Sauerstoff und das Mangan, Atom für Atom, sondern zuletzt auch der Kohlenstoff durch Chlor vertreten werden könne und dass so ein Product entstehe, welches obgleich nur aus Chlor bestehend, doch noch die Haupteigenschaften des angewendeten Mangansalzes besitze. In einer Anmerkung wurde dabei noch weiter mitgetheilt, dass in den Magazinen von London bereits Stoffe aus gestricktem Chlor zu haben seien, die für Schlafmützen etc. allen anderen vorgezogen würden.

Zur richtigen Würdigung dieser von Dumas vermutheten Vertretbarkeit des Kohlenstoffs, ist es nöthig, die Thatsache zu kennen, auf welche Dumas diese Ansicht begründete. Walter hatte durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf wasserfreie Camphersäure eine Säure erhalten (Sulfocamphorsäure), bei deren Bildung sich die angewandten Substanzen unter Austritt von Kohlenoxyd vereinigten. Diese Reaction, damals vollständig und noch jetzt fast ohne Analogie wurde von Dumas so aufgefasst, als sei ein Rest der Schwefelsäure (SO_2) an die Stelle von 1 At. Kohlenstoff der Camphorsäure getreten, während dieses eine Atom C in Verbindung mit dem einen Atom O der Schwefelsäure als Kohlenoxyd weggegangen sei.

Die Sulfocamphorsäure wurde also betrachtet als Camphorsäure, in welcher 1 At. C vertreten ist durch die Gruppe: SO_2:

$C_{10}H_8O_4$	$C_9(SO_2)H_8O_4$
Camphorsäure.	Sulfocamphorsäure.

tere Aenderung eine gewisse Anzahl Wasserstoffatome durch eine gleichgrosse Anzahl von Chloratomen u. s. f. ersetzt ist. Man reservirte daher den Namen „Substitutionsproducte“ ausschliesslich für diese letzteren Körper. Man gab ferner bald zu, dass sich die wirklichen Substitutionsproducte in allen Haupteigenschaften den Körpern, von welchen sie sich herleiten lassen, sehr ähnlich verhalten; dass also, wie man sich ausdrückte, bei der Substitution der Typus beibehalten werde. Das Zusammenstellen der von Dumas demselben mechanischen Typus zugezählten Substanzen dagegen zeigte sich weniger zweckmässig, obgleich Dumas gerade von den mechanischen Typen erwartet hatte, dass sie eine natürliche Systematik ermöglichen würden. Denn obgleich so eine gewisse Anzahl analoger und in naher Beziehung stehender Substanzen zusammengefasst werden konnte, so mussten doch andere bisweilen nahestehende Körper aus der Familie ausgeschlossen werden, weil sie eine andere Anzahl von Atomen enthielten.

Wie man sieht, wurde gerade der Theil der Theorie, der von Lau- 129.
rent ausgegangen war, fast direct adoptirt, während nahezu Alles, was Dumas hinzugethan hatte, in der nächsten Zeit nur wenig Beifall fand. Nichtsdestoweniger muss man zugeben, dass gerade die Auffassung der chemischen Verbindungen, so wie sie damals von Dumas mitgetheilt wurde, von ganz besonderem Einfluss auf die Entwicklung der Wissenschaft wurde und dass sie eine der Hauptgrundlagen unserer heutigen Ansichten ist.

Auf ein Hauptverdienst der Dumas'schen Typentheorie ist früher schon (S. 112) aufmerksam gemacht worden; darauf nämlich, dass sie zuerst das Unzulängliche der elektro-chemischen Hypothese nachwies. — Ein weiterer wesentlicher Einfluss, den sie auf die Entwicklung der Wissenschaft ausübte, bestand darin, dass sie durch die Auffassung der Verbindungen als einheitliche Atomgruppe und durch die besondere Wichtigkeit, die sie der Analogie in den Haupteigenschaften beilegte, im vollständigen Gegensatz zu der fortwährend zu Hypothesen anregenden dualistischen Radicaltheorie, von nutzlosen Speculationen über die Lagerung der Atome abhielt, dagegen zu einem vergleichenden Studium der Metamorphosen ähnlicher Substanzen anregte. Nicht minder wichtig für die weitere Entwicklung der Wissenschaft ist der Einfluss der Typentheorie auf die Ansichten über die relative Grösse der Atome und der Molecüle. Indem sie nämlich die Verbindungen nach Eigenschaften und Zusammensetzung verglich und nur die Körper einer natürlichen Familie (Typus) zuzählte, die eine gleiche Anzahl von Atomen enthalten, veranlasste sie Betrachtungen darüber, welche relative Mengen der verschiedenen Substanzen eigentlich vergleichbar sind und welche relative Mengen der Elemente sich gegenseitig vertreten; sie führte so zu einer klareren Auffassung der Begriffe von Atom, Molecül und Aequivalent. —

Wie immer in solchen Fällen, so war man auch während des Strei- 130.
tes der Radicaltheorie mit der Substitutions- und Typentheorie von beiden Seiten zu weit gegangen. Gerade so wie die meisten Anhänger der Ra-

dicaltheorie lange Zeit, wenn gleich vergeblich, sogar das Thatsächliche der Substitution nicht anerkannten; so ging man andererseits zu weit, indem man das Gute der Radicaltheorie in nicht genügender Weise würdigte.

Zwar hatte Dumas in seinen ausführlichen Betrachtungen über das Gesetz der Substitution und die Theorie der Typen (1840) darauf aufmerksam gemacht, dass nicht nur Elemente an die Stelle anderer Elemente treten könnten, dass nicht nur die Gruppe $N\Theta_2$ (in den Nitrokörpern) den Wasserstoff zu ersetzen im Stande sei, sondern dass es auch in einem gegebenen Typus gewisse zusammengesetzte Gruppen gebe, die durch einfache Körper ersetzt werden könnten und welche in dieser Beziehung den Namen von Radicalen verdienten (z. B. das Aethyl, das Benzoyl etc.). Aber diejenigen Chemiker, welche zunächst zur Verbreitung der Typentheorie beitrugen, zogen es vor, auf Andeutung des chemischen Verhaltens durch rationelle Formeln vorerst Verzicht zu leisten und sich nur der empirischen Formeln zu bedienen. So ging ein Hauptvortheil der Radicaltheorie verloren, der nämlich, dass man durch analoge Schreibweise der Formeln an analoges Verhalten erinnerte. Diesem Umstande ist es offenbar zuzuschreiben, dass die Radicaltheorie von vielen Chemikern wenigstens der äusseren Form nach beibehalten wurde, wenn man auch die Grundidee nicht mehr in der früheren Strenge beibehielt. Es bedurfte längerer Zeit, bis das Gute der Radicaltheorie von den Anhängern der Typentheorie anerkannt und in diese aufgenommen wurde und bis durch Verschmelzung beider Theorien und durch weitere Ausdehnung der aus beiden entlehnten Ansichten, die jetzigen theoretischen Vorstellungen sich bildeten.

181. Es ist nicht wohl möglich, diese den letzten zwei Decennien angehörende Entwicklung der theoretischen Ansichten hier ausführlicher zu erörtern. Bei der zwar raschen aber immerhin ruhigen Entwicklung der Wissenschaft änderten sich die Ansichten sehr allmälich und bisweilen fast unbemerkt; eine nur gelegentlich ausgesprochene, bisweilen selbst eine nur angedeutete Ansicht wurde in späteren Arbeiten weiter ausgeführt und gewann so nach und nach Boden; so dass sich nicht, oder wenigstens nicht ohne allzusehr in Details einzugehen, verfolgen lässt, von wem und bei welcher Gelegenheit eine neue Ansicht zuerst ausgesprochen wurde. — Wir begnügen uns desshalb damit, die wichtigsten der Gesichtspunkte, welche die Entwicklung der jetzigen Ansichten aus der Typentheorie vermittelten, hier kurz zusammenzustellen.

Versuche zur Feststellung der relativen Grösse der Molecüle und der Atome.

182. **Theorie der mehrbasischen Säuren.** Es ist früher mehrfach erwähnt worden, dass die dualistische Theorie die Zusammenstellung com-

plicirter Verbindungen durch eine beliebige Anzahl von additionell neben einander geschriebenen einfacheren Körpern darstellte. So schrieb sie z. B. die sauren Salze als additionelle Verbindungen des neutralen Salzes mit dem Säurehydrat:

neutrales schwefelsaures Kali . .	$KO.SO_3$
saures schwefelsaures Kali . . .	$KO.SO_3 + HO.SO_3$
Schwefelsäurehydrat	$HO.SO_3$.

Die durch die Formel dargestellte Menge des sauren Salzes enthielt also doppelt soviel Säure wie die durch die Formel ausgedrückte Menge des neutralen Salzes. Eine Ausnahme machte man nur bei der Phosphorsäure und der Citronensäure, bei welchen man alle Salze mit gleichviel Säure schrieb, weil die Formeln der beiden Säuren nicht getheilt werden konnten, ohne dass Bruchtheile von Atomen entstanden wären.

Phosphorsäure.	Saure Salze.		Neutrales Salz.
$PO_5.3HO$	$PO_5.2HO.MO$	$PO_5.HO.2MO$	$PO_5.3MO$.
Citronensäure.			
$C_{12}H_5O_{11}.3HO$	$C_{12}H_5O_{11}.2HO:PbO$	$C_{12}H_5O_{11}.HO.2PbO$	$C_{12}H_5O_{11}.3AgO$.

Beide Säuren wurden für dreibasisch gehalten, weil ihre Formeln nicht durch drei getheilt werden konnten. Für Berzelius war Untheilbarkeit der Formel der einzige Grund, eine Säure für mehrbasisch zu halten. 133.

Nachdem dann Graham die verschiedenen Salze und Modificationen der Phosphorsäure genauer untersucht hatte, entwickelte Liebig (1838), gestützt auf ausführliche Untersuchungen über die Salze einer grossen Anzahl organische Säuren, seine Ansichten über die Constitution der Säuren; Ansichten, die unter dem Namen: Theorie der mehrbasischen Säuren, bekannt wurden. Liebig fand, dass eine grosse Anzahl von Säuren sich der Phosphorsäure in sofern analog verhalten, als ein Atom Säure 1 oder 2 oder auch 1, 2 oder 3 Atome Basis aufzunehmen im Stande ist. Er betrachtete alle solche Säuren, selbst wenn ihre Formeln getheilt werden konnten, als mehrbasisch; und zwar als zweibasisch, wenn sie mit ein und derselben Basis zwei, als dreibasisch, wenn sie drei verschiedene Salze zu bilden vermochten. Er hielt indess nicht sowohl die Existenz saurer Salze, als vielmehr die von Doppelsalzen für charakteristisch für die mehrbasische Natur einer Säure; so zwar, dass er, ohne sich gerade bestimmt darüber auszusprechen, nur Doppelsalze mit gewissen Basen für entscheidend hielt.

Liebig hebt z. B. besonders hervor, dass die sauren schwefelsauren Salze zwei Atome Säure auf ein 1 Atom Basis enthalten, dass also die Schwefelsäure eine einbasische Säure sei, weil bei Einwirkung von Natron auf saures schwefelsaures Kali kein Doppelsalz der beiden Basen entstehe, sondern vielmehr ein Gemenge von neutralem schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron.

Der Begriff der mehrbasischen Säuren wurde zunächst durch Gerhardt weiter ausgedehnt. Nach Gerhardt ist eine jede Säure mehr- 134.

basisch, wenn sie saure Salze und Doppelsalze, gleichgültig mit welcher Base, zu bilden vermag; wenn sie also mehr als 1 Atom durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält. Gerhardt fügte ferner als weiteres (und zwar, weil auch einzelne einbasische Säuren saure Salze und Doppelsalze zu bilden vermöchten, als besonders charakteristisches) Merkmal der zweibasischen Säuren bei, dass sie zwei Aetherarten zu bilden im Stande seien, saure und neutrale (den beiden Salzen entsprechend) und dass die neutralen Aether der zweibasischen Säuren (bei älterer Schreibweise der Formel) 2 Vol. Dampf entsprechen, während die der einbasischen Säuren 4 Vol. Dampf bilden; oder dass, wenn man beide so schreibt, dass die durch die Formel ausgedrückte Menge 4 Vol. Dampf entspricht, in dem Aether der zweibasischen Säure doppelt so viel Aethyl enthalten sei als in dem der einbasischen Säure. Z. B.

Einbasische Säure.	Zweibasische Säure.
Salpetersäure.	Schwefelsäure.
$NO_5 . C_4H_5O = 4$ Vol.;	$SO_3 . C_4H_5O = 2$ Vol.
	$2\ SO_3 . 2\ C_4H_5O = 4$ Vol.

135. Laurent schloss sich den Ansichten von Gerhardt an, stellte die Kennzeichen der mehrbasischen Säuren nochmals zusammen und fügte als weiteres bei, dass eine einbasische Säure nur ein Amid zu bilden vermöge, eine mehrbasische Säure dagegen mehrere, eine zweibasische z. B. zwei, von welchen das eine neutral, das andere dagegen sauer sei. —

136. Man sieht leicht den Zusammenhang der Theorie der mehrbasischen Säuren mit den typischen Ansichten. Während der Dualismus die Salze derselben Säure oft durch sehr ungleich grosse Formeln darstellte, suchte die Theorie der mehrbasischen Säuren nach vergleichbaren Mengen; sie schrieb alle Salze, die sauren sowohl wie die neutralen, so, dass sie demselben Typus zugehörten wie die Säure selbst. Die Theorie der mehrbasischen Säuren war also ein Versuch, die Moleculargrösse der Säuren und der Salze festzustellen und sie bediente sich dazu derselben Betrachtungen, die jetzt noch, freilich neben einer Anzahl anderer, zu demselben Zweck in Anwendung gebracht werden.

Die Theorie der mehrbasischen Säuren war nicht nur durch die zahlreichen durch sie veranlassten Entdeckungen für die Wissenschaft fruchtbringend; sie trug auch wesentlich zur Entwicklung klarerer Ansichten bei. Ein grosser Theil der jetzigen Anschauungsweise ist in der That nichts weiter als eine weitere Ausdehnung und consequentere Durchführung der von der Theorie der mehrbasischen Säuren zuerst benutzten Betrachtungsweise.

Laurent's und Gerhardt's Ansichten über Moleculargrösse.

137. Unsere jetzigen Ansichten über die relative Grösse der Molecüle der

chemischen Verbindungen sind wesentlich hervorgerufen und vorbereitet worden durch die geistvollen Betrachtungen, welche Laurent und Gerhardt *) über diesen Gegenstand veröffentlichten. Die meisten der von diesen Chemikern mitgetheilten Argumente sind heute noch in vollem Maasse gültig und werden bei der später zu gebenden Begründung der jetzigen Theorie benutzt werden (§. 167 ff.), so dass ein ausführlicheres Eingehen darauf hier unnöthig erscheint.

Hier mag nur einstweilen bemerkt werden, dass Gerhardt bei Feststellung der von ihm gebrauchten Molecularformeln wesentlich von Volumspeculationen ausging; also von Ideen über die Beziehung zwischen dem specifischen Gewicht der Dämpfe und der durch die Formel ausgedrückten Menge von Substanz. Er schrieb allgemein die Formeln der chemischen Verbindungen so, dass sie eine gleich grosse Anzahl von Volumen ausdrückten und benutzte dabei die oben (§. 134) gegebenen Betrachtungen als weitere Anhaltspunkte.

Laurent stützte sich bei seinen Betrachtungen wesentlich auf chemische Analogie und auf gleichmässige Interpretation ähnlicher Metamorphosen. Von den zahlreichen von ihm herrührenden Argumenten heben wir einstweilen hervor:

1) Da bei chemischen Metamorphosen stets nur solche Mengen von Substanz in Wirkung treten oder ausgeschieden werden, die eine paare Anzahl von Atomen enthalten, so enthält das Molecül stets eine paare Anzahl von Atomen. Da z. B. bei Einwirkung von Chlor auf organische Körper stets 2, 4, 6 etc. Atome Chlor und niemals 1, 3, 5 etc. Atome in Wirkung treten, so enthält 1 Molecül Chlor zwei Atome.

2) Wenn verschiedene Körper völlig analoge Metamorphosen zeigen, so müssen sie als analog zusammengesetzt betrachtet werden. Vergleicht man z. B. die Wirkung des Chlors mit der des Chlorcyans, Benzoylchlorids etc., so führt dies zu dem Schluss, dass 1 Molecül Chlor zwei Atome enthält. —

Gerhardt's Atomgewichte.

Gerhardt war der erste, welcher den Begriff von Atom in klarerer Weise auffasste und die relative Grösse der Atome der Elemente festzustellen sich bemühte. Obgleich die von ihm 1842 vorgeschlagenen Atomgrössen und Atomgewichte anfangs den lebhaftesten Widerspruch 138.

*) Die von Clark (1826) und Griffin (1834) über denselben Gegenstand (besonders über die Hydrate der Säuren und der Oxyde) veröffentlichten Ansichten — vgl. The Radical Theory in Chemistry, by Griffin. London 1858 — zeigten nur das Unbewiesene der älteren Ansichten ohne die neuen durch Gründe zu stützen. Sie übten zudem auf die Entwicklung der Wissenschaft keinerlei Einfluss aus und bleiben desshalb ohne weitere Berücksichtigung.

fanden und namentlich von Berzelius für so widersinnig gehalten wurden, dass er es nicht für nöthig hielt, sie in seinem Jahresbericht mitzutheilen, so hat doch der Fortschritt der Wissenschaft in so schlagender Weise dargethan, dass Gerhardt's Atomgewichte ein wahrerer Ausdruck der Thatsachen sind und dass sie Analogien und Verschiedenheiten besser hervortreten lassen, als die früher gebräuchlichen, dass sie schon jetzt von vielen Chemikern angenommen sind *) und voraussichtlich in kurzer Zeit allgemein werden angenommen werden.

Die später zu gebenden Betrachtungen über die Atomgrösse (§. 163 ff.) und über die Beziehungen zwischen der Dampfdichte und der atomistischen Molecularformel werden die Zweckmässigkeit der Gerhardt'schen Atomgewichte genügend darthun. Hier muss nur erwähnt werden, welche Betrachtungen Gerhardt damals zur Umänderung der vorher gebräuchlichen Atomgewichte veranlassten.

Indem Gerhardt den Volumverhältnissen der gasförmigen Elemente möglichst Rechnung trug, nahm er wie Berzelius an, dass in gleich grossen Volumen der einfachen Gase eine gleich grosse Anzahl von Atomen enthalten sei. Er wählte die Atomgewichte so, dass die Anzahl der Atome gleichzeitig die Volumverhältnisse ausdrückte. Er schrieb demnach, wie Berzelius, das Wasser: H_2O; halbirte also das Atomgewicht des Wasserstoffs verglichen mit dem des Sauerstoffs als Einheit oder, was dasselbe ist, er verdoppelte das Atomgewicht des Sauerstoffs im Vergleich mit dem des Wasserstoffs als Einheit.

Für alle die Elemente, welche nicht in gasförmigem Zustand existiren, liess er chemische Analogie entscheiden; und er halbirte so, indem er seine Principien mit möglichster Consequenz durchführte, (was Berzelius nicht gethan hatte) auch die Atomgewichte der meisten Metalle.

Die so festgesetzten Atomgrössen fanden dann weitere Stützen in der Betrachtung der atomistischen Zusammensetzung der chemischen Verbindungen. Die glückliche Idee, die Zusammensetzung der Verbindungen durch rein empirische Formeln auszudrücken und diese, also die Thatsachen direct, mit einander zu vergleichen, statt die Betrachtung durch das stets trügerische Glas angeerbter Hypothesen vorzunehmen, zeigte ihm, dass die Formeln der meisten und gerade die der best bekannten Substanzen von einzelnen Elementen stets eine paare Anzahl von Atomen enthalten und dass für bei weitem die meisten der Körper, bei welchen dies nicht der Fall ist, Gründe zur Verdopplung der Formel, d. h. zur Verdopplung der Moleculargrösse vorlagen. Er schloss daraus, dass diejenige Menge solcher Elemente, die man vorher für zwei Atome gehalten hatte, eigentlich nur ein Atom sei; dass man also die Atomgewichte dieser Elemente (z. B. O, S, C etc.) verdoppeln müsse. —

*) Sie sind in diesem Lehrbuche gebraucht.

Gerhardt's Unitätstheorie.

Die Ansichten über die Moleculargrösse der Verbindungen und über 139.
die Atomgrösse der Elemente, welche er früher vereinzelt in Abhandlungen mitgetheilt hatte, fasste Gerhardt später zu einem systematischen Ganzen zusammen, welches er zunächst in einem besonderen Werkchen *(Introduction à l'étude de la chimie par le système unitaire. 1848.)* der ganzen Betrachtung der Chemie zu Grunde legte und später im Bd. IV. seines *Traité de Chimie organique 1856* noch weiter ausführte. Das Wesentlichste dieser Betrachtungen, welche Gerhardt selbst Unitätstheorie, *Système unitaire*, nennt, ist folgendes.

Die Grösse der Atome der Elemente sowohl, als die Grösse der Molecüle der Verbindungen sind der Natur der Sache nach nicht absolut bestimmbar; sie können vielmehr durch vergleichende Betrachtung nur relativ festgestellt werden. Desshalb ist es nöthig, dass man von einer und derselben Substanz als gemeinschaftlicher Einheit für alle Körper ausgeht *(unité de molécule)* und dass man weiter den Vergleich selbst immer in derselben Art vornimmt, also dass man alle chemischen Metamorphosen, so weit irgend thunlich, in einer und derselben Weise auffasst und durch analoge Formeln darstellt *(réaction type)*: denn nur wenn man alle Körper mit einem und demselben Maasse misst und wenn man dieses Maass stets auf dieselbe Weise anwendet, können die Grössenverhältnisse richtig ermittelt werden.

Als Einheit des Maasses, als Ausgangspunkt des Vergleiches, benutzt Gerhardt das Wasser, dessen Formel er, aus oben angedeuteten Gründen H_2O schreibt, die Moleculargrösse aller andern Körper wird durch Vergleichung mit dieser Einheit festgestellt.

Als Reactionstypus betrachtet Gerhardt die doppelte Zersetzung, den, wie wir später sehen werden, am häufigsten vorkommenden Fall der chemischen Metamorphose.

Alle derartigen Argumentationen Gerhardt's waren hier nur anzudeuten, nicht ausführlicher zu besprechen, weil sie, zu bei weitem dem grössten Theil, Theile des jetzigen Lehrgebäudes ausmachen.

Classifications-Versuche.

Die Systematik ist der Natur der Sache nach stets ein Ausdruck 140.
der theoretischen Ansichten. Jede tiefer gehende Aenderung dieser wird eine Aenderunng der Systematik zur Folge haben; aber umgekehrt sind alle Versuche, übersichtlichere Systeme aufzufinden, auf die Entwicklung der theoretischen Ansichten von besonderem Einfluss.

Die ersten Anfänge wissenschaftlicher Systematik gab die 1828 von Dumas und Boullay mitgetheilte Zusammenstellung der Alkoholverbindungen im Sinne der Aetherintheorie (vgl. §. 102). Zahlreiche ähnliche Zusammenstellungen von in verwandtschaftlicher Beziehung stehenden

Substanzen gab später die Radicaltheorie; z. B. Benzoylverbindungen (Liebig und Wöhler 1832); Aethylverbindungen (1834) etc.

141. Der erste Versuch einer allgemein durchgeführten, alle organischen Verbindungen umfassenden Systematik wurde von Laurent 1836, gelegentlich der Entwicklung der Kerntheorie mitgetheilt. Des damaligen Standes der Kenntnisse wegen musste ein solcher Versuch natürlich auf zahllose Schwierigkeiten stossen, zu zahlreichen Hypothesen seine Zuflucht nehmen und war so von vorneherein des lebhaftesten Widerspruchs sicher. Nichtsdestoweniger war Laurent's Classification von besonderem Einfluss, sie wurde der Vorläufer und die Grundlage der meisten späteren Systeme.

Laurent stellte bei diesem ersten Versuch, der später mannigfach modificirt wurde, zunächst alle die Verbindungen in eine Reihe, welche von einem Stammkern abgeleitet werden konnten, in welchem der Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss enthalten war. Innerhalb dieser Reihen wurden die Stammkerne so geordnet, dass man von den kohlenstoffreichsten zu den kohlenstoffärmeren überging. An die Verbindungen der Stammkerne wurden jedesmal die der mehr und mehr abgeleiteten Nebenkerne angereiht.

Da die Classification von Laurent, obgleich vor der Dumas'schen Typentheorie mitgetheilt, schon die Vertretbarkeit des Wasserstoffs im Kern durch Chlor und das Entstehen anderer abgeleiteter Kerne durch Eintritt von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff angenommen hatte, so konnte die weitere Entwicklung der Typentheorie (von Dumas) der Systematik kaum neue Gesichtspunkte beibringen. Laurent's Systematik wurde vielmehr von den Anhängern der neuen Richtung, in mehr oder weniger veränderter Form als Grundlage neuer Systeme benutzt. Sie ist z. B. mit einigen Modificationen in L. Gmelin's trefflichem Handbuch der Chemie benutzt, „weil sie," wie Gmelin sagt, „die organischen Verbindungen in eine naturgemässe Ordnung bringt, welche so leicht zu übersehen ist, als es die ausserordentliche Mannigfaltigkeit dieser Verbindungen nur immer erlaubt."

142. Ein für die Systematik ausnehmend einflussreicher Schritt geschah durch die Erkenntniss der s. g. Homologie.

Lehre von den Homologen. J. Schiel machte zuerst 1842 darauf aufmerksam, dass: „die Radicale der als Alkohole bezeichneten Körper eine höchst einfache regelmässige Reihe bilden, und dass in den Eigenschaften dieser Körper eine der Zusammensetzung entsprechende Regelmässigkeit stattfinde." Er gab damals die Reihe:

$$C_2H_2 = R$$

Methyl	1 R + H
Aethyl	2 R + H
—	
Amyl	5 R + H
Cetyl	16 R + H
Cerosyl	26 R + H.

Er hob noch besonders hervor, dass auch die höheren Glieder dieser Reihe dieselbe Siedepunktsdifferenz zeigen (19° für C_2H_2), welche Kopp kurz vorher für die Methyl- und Aethylverbindungen nachgewiesen hatte. Er sprach weiter die Ansicht aus, dass es gewiss noch viele solcher Reihen gäbe. Bald nachher zeigte Dumas (1842), dass die wichtigsten fetten Säuren eine ähnliche Reihe bilden; dass auch für sie eine Differenz in der Zusammensetzung um n C_2H_2 stattfindet und dass ebenso wie die Siedepunkte so auch die Schmelzpunkte mit der Zunahme von C_2H_2 steigen.

Gerhardt, welchem die Systematik der organischen Verbindungen ihre jetzige Gestalt zum grössten Theil verdankt, machte zuerst 1843 und dann in seinem *Précis de Chimie organique* (1844 und 1845) diese Reihen, von welchen er eine grosse Anzahl zusammenstellte, und für welche er zuerst den Namen homolog gebrauchte, zu einer der Hauptgrundlagen der Systematik. Neben der am Schlusse des erwähnten Werkes gegebenen Classification nach chemischen Functionen und nach homologen Reihen, benutzte Gerhardt damals noch eine andere Classification, die er *échelle de combustion* nennt, weil sie von den kohlenstoffreichsten Verbindungen ausgehend die andern in solcher Weise anreihte, wie sie durch Verbrennung aus diesen entstanden gedacht werden konnten; eine Systematik, welche mit der von Laurent früher gegebenen grosse Aehnlichkeit hat. Obgleich durch den raschen Fortschritt der Wissenschaft nie allgemein angenommen hatte das ersterwähnte der beiden Systeme von Gerhardt auf die Entwicklung ungemeinen Einfluss. Einzelne der nach chemischen Functionen zusammengestellten Gruppen und namentlich die homologen Reihen wurden in alle späteren Systeme aufgenommen. — 143.

Während so die genannten Chemiker in das Chaos der stets zahlreicher werdenden organischen Verbindungen nach wissenschaftlichen Principien systematische Ordnung zu bringen bemüht waren, begnügte sich eine nicht unbedeutende Zahl anderer immer noch mit Wiederholung der von früheren Jahrzehnten ererbten Classification nach s. g. natürlichen Familien. Nach den verschiedenartigsten Principien stellte man die organischen Substanzen theils nach Vorkommen, theils nach Farbe, Consistenz oder anderen der alleräusserlichsten physikalischen Eigenschaften in buntem Gewirre zusammen. Die gelegentliche Aufnahme einzelner Gesichtspunkte aus den Systemen von Laurent und Gerhardt gab diesen Classificationen zwar äusserlich einen etwas wissenschaftlichen Anstrich, vermehrte aber gleichzeitig die leitenden Principien. Dass man früher, als noch die Metamorphosen der wenigsten Substanzen so weit erforscht waren, dass die Beziehungen der verschiedenen Körper untereinander hervortraten, in solcher Weise zu Gruppen zusammengestellt hatte, war durch den damaligen Stand der Kenntnisse geboten; eine solche Classi- 144.

fication jetzt noch beibehalten oder auch nur ausführlicher besprechen zu wollen, hiesse den heutigen Stand der Wissenschaft verkennen.

145. Nach der in früheren Abschnitten besprochenen Aufgabe der Chemie ist es an sich klar, dass ein System nur dann wissenschaftlich und chemisch sein kann, wenn es chemische Metamorphosen, chemische Function und genetische Beziehungen als Hauptanhaltspunkte benutzt. Ausser den eben erwähnten Classifications-Versuchen, welche, veranlasst durch den jemaligen Stand der chemischen Kenntnisse, sehr unvollkommen sein mussten, bedarf also nur noch die Classification einer besondern Besprechung, welche Gerhardt 1853—1856 in seinem *Traité de chimie organique* entwickelte. Obgleich wesentlich auf den früheren Ideen von Laurent und von Gerhardt fussend hat diese Classification in den Einzelnheiten der Durchführung, veranlasst durch den raschen Fortschritt der Wissenschaft, kaum Aehnlichkeit mit den früheren Systemen. Wir geben den Hauptinhalt dieser Systematik, die von Gerhardt selbst: Classification nach Reihen genannt wird, so weit als thunlich in Gerhardt's eigenen Worten.

146. Der Zeitpunkt ist gekommen, wo die organische Chemie auf äussere Eigenschaften als Classificationsmittel weniger Werth legt, wo sie sich vielmehr auf allgemeinere und auf alle Körper anwendbare Principien stützt. Nachdem sie die Metamorphosen der Verbindungen erforscht hat, stellt sie diejenigen zu Gruppen oder Reihen zusammen, welche auseinander erzeugt werden. Nachdem so eine Anzahl von Reihen entstanden ist, sucht sie, ob unter den eingereihten Substanzen einzelne eine grössere Aehnlichkeit unter einander besitzen als mit anderen Substanzen, so dass sie mehr oder weniger noch denselben Typus besitzen. Indem sie dann von der Vergleichung einzelner Glieder zur Vergleichung ganzer Reihen übergeht, entdeckt sie neue Analogien; sie findet Gruppen, welche sich wiederholen, Reihen, welche parallel laufen und aus diesem Parallelismus leitet sie endlich allgemeine Formeln ab, welche die Constitution und die Beziehungen ganzer Reihen zusammenfassen.

Man stellt also nach einer Seite hin alle die Substanzen in eine Reihe zusammen, die durch chemische Metamorphosen auseinander erzeugt werden und man ordnet die so erhaltenen Reihen dann in der Weise, dass nach der andern Seite hin alle die Körper in eine Reihe kommen, welche die grösste Aehnlichkeit zeigen, also demselben Typus zugehören.

147. Die erste Art von Reihen nennt Gerhardt heterologe Reihen, weil die derselben Reihe zugehörenden Substanzen in chemischer Natur und in Zusammensetzung wesentlich verschieden sind; man bezeichnet sie bisweilen als genetische Reihen, insofern sie die Körper umfassen, welche durch einfache Metamorphosen aus einander entstehen können.

Die zweite Art von Reihen umfasst die untereinander ähnlichsten Körper, also zunächst die Homologen und ausserdem Substanzen, die bei grosser Analogie der Eigenschaften doch eine grössere Differenz der Zusammensetzung zeigen als die homologen. Gerhardt nennt solche Körper isolog (z. B. Alkohol und Phenylalkohol, Essigsäure und Benzoësäure u. s. w.).

Gerhardt vergleicht sinnig eine solche Classification mit der folgenden Anordnung eines Kartenspiels. Man lege alle Karten von derselben Farbe in eine verticale Reihe und die so erhaltenen Reihen so nebeneinander, dass alle gleichwerthigen Karten in dieselbe horizontale Reihe zu liegen kommen. Die verticalen Reihen entsprechen dann den heterologen (oder genetischen), die horizontalen den homologen und isologen Reihen. Fehlt eine Karte im Spiel, so ist ihr Platz dennoch angezeigt und man kann, ohne sie zu sehen, sich von ihr eine vollständige Vorstellung machen. Ebenso geht es in der organischen Chemie; die Reihen können festgestellt werden, ohne dass man alle Glieder derselben kennt und der Vortheil einer solchen Classification nach Reihen besteht weniger darin, dass man alle bekannten Körper methodisch gruppiren kann, als vielmehr darin, dass man die Existenz noch unbekannter Körper voraussehen und ihre Eigenschaften vorher bestimmen kann.

Man kann also nach zwei verschiedenen Arten classificiren. Man stellt entweder alle durch chemische Metamorphosen auseinander entstehenden Substanzen zu heterologen Reihen zusammen; oder man stellt alle homologen und isologen Körper und überhaupt alle, die ihrer chemischen Function nach ähnlich sind, also demselben Typus zugehören, in dieselbe Gruppe. Beide Classificationen sind von gleicher Wichtigkeit und zur vollständigen Kenntniss der Natur der chemischen Verbindungen ist die Anwendung beider nothwendig. — Die erste Classificationsmethode wird desshalb von Gerhardt im speciellen Theil seines Lehrbuches eingehalten; nach der zweiten gibt er im 4. Bande eine Zusammenstellung der Gruppeneigenschaften der organischen Verbindungen.

Verschmelzung der Radicaltheorie mit der Typentheorie.

Es ist oben schon hervorgehoben worden (§. 130), dass die Anhänger der Typentheorie während des Streites gegen die dualistische Radicaltheorie und vielleicht zum Theil wegen dieses Streites, von der Radicaltheorie nichts auch nicht das Gute aufnahmen; so zwar, dass man nicht nur den dualistischen Begriff von Radical, sondern die Annahme und den Gebrauch von Radicalen überhaupt verwarf und zu rein empirischen Formeln zurückkehrte. Noch 1848 in seiner *Introduction* benutzte Gerhardt nur empirische Formeln. Da man indessen doch fand, dass diese die Beziehungen der Körper untereinander bei weitem nicht so klar her- 148.

vortreten liessen als die freilich hypothetischen Formeln der Radicaltheorie, so bediente man sich zur Darstellung solcher Beziehungen der s. g. synoptischen Formeln, in welchen der einer Reihe von auseinander entstehenden Substanzen gemeinsame Theil von den übrigen Bestandtheilen getrennt geschrieben und auch wohl durch ein besonderes Zeichen ausgedrückt wurde. Man schloss sich bei solcher Darstellung bald mehr an die Radicaltheorie, bald mehr an die Kerntheorie an, ohne indess damit etwas anderes zu bezwecken als die Beziehungen der Körper zu einander besser hervortreten zu lassen.

149. Der grösste Fortschritt der Typentheorie und der theoretischen Ansichten überhaupt ist die Aufnahme der Radicale in die Typen. Diese Verschmelzung beider Theorieen wurde wesentlich vorbereitet und vermittelt durch Betrachtungen, welche Gerhardt 1839 schon mittheilte und später noch weiter ausführte und die er: *loi* oder *théorie des residues* nannte. Er meint: „wenn eine s. g. Vertretung eines einfachen Körpers „durch einen zusammengesetzten stattfindet, so ist dies nicht einfache „directe Substitution, die Reaction erfolgt vielmehr in der Weise, dass „ein Element (z. B. H) des einen Körpers sich mit einem Element (z. B. „O) des andern verbindet, dass das entstandene Product (z. B. HO) austritt, während die von beiden Körpern übrig bleibenden Elemente (Reste) „in Verbindung treten.“ Er hebt dabei besonders hervor, dass diese Theorie der Reste die Annahme aller hypothetischen Radicale unnöthig mache.

Man sieht leicht, dass die Reste von Gerhardt in vielen Fällen dieselben Atomgruppen sind wie die Radicale der Radicaltheorie, aber aller Hypothese entkleidet; so dass die Theorie der Reste die Beziehungen der Substanzen untereinander mit derselben Klarheit darzustellen vermochte wie die Radicaltheorie, ohne dabei die Annahme einer endlosen Anzahl enger geschlossener und in den Verbindungen präexistirender Radicale nöthig zu machen.

150. In welcher Weise dieser Gerhardt'sche Begriff der Reste allmählig den der Radicale der älteren Theorie verdrängte und so zu den jetzigen Ansichten über Radicale und gleichzeitig zur Verschmelzung beider Theorieen führte, ist schwer zu verfolgen. Der bedeutendste Schritt darin geschah offenbar durch die epochemachende Entdeckung der dem Ammoniak entsprechenden Basen, die wir Wurtz verdanken (1849). Damals gab man für diese Substanzen zwei Betrachtungsweisen, von welchen die eine sich mehr an die Radicaltheorie, die andere sich mehr an die Typentheorie anschloss. Man sagte, sie lassen sich betrachten als die Oxyde der Alkoholradicale, deren Sauerstoff durch Amid ersetzt ist; oder als Ammoniak, in welchem Wasserstoff durch Aethyl u. s. w. ersetzt ist. Hofmann gab der letzteren typischen Anschauung den Vorzug. Die Betrachtung, dass auch die beiden andern Wasserstoffatome des Ammoniaks, ebenso wie das eine, durch die Alkoholradicale müssten vertreten werden können, führte ihn zu der Entdeckung der zahlreichen dem Ammo-

niak in so merkwürdiger Weise analogen Basen (1849 und 1850). Damit war die Aufnahme der Radicale in die Typentheorie und zugleich eine wesentliche Erweiterung der ursprünglichen Typentheorie gewonnen. Die Entdeckung der dem Ammoniak entsprechenden Basen ist unbestreitbar der Grundstein der jetzigen Anschauungsweise. Man bezog jetzt organische Verbindungen auf einfache unorganische Verbindungen als Typus; und man nahm an, dass in dem Typus Ammoniak ($= NH_3$) der Wasserstoff Atom für Atom, nicht nur durch Metalle (Laurent), sondern auch durch Alkoholradicale vertreten werden könne.

Von besonderer Wichtigkeit für die Entwicklung dieser Ansichten wurden nachher die Betrachtungen, welche Williamson 1850 über die Aetherbildung und die Constitution der Aether und Alkohole mittheilte. 151.

Dem Typus Ammoniak trat jetzt der Typus Wasser $= H_2\Theta$ zur Seite; der Wasserstoff des Wassers war wie der des Ammoniaks, Atom für Atom, also entweder zur Hälfte oder ganz vertretbar durch Alkoholradicale.

Williamson dehnte diese Ansichten kurz nachher (1851) auch auf die Säuren (z. B. die Essigsäure $= \Theta_2H_4\Theta_2$) aus; er betrachtete das Essigsäurehydrat als Wasser, in welchem 1 Atom H durch das Radical $\Theta_2H_3\Theta$ vertreten sei und meinte durch Vertretung des zweiten Wasserstoffatoms durch dasselbe Radical müsse eine Substanz erhalten werden können, (die wasserfreie Essigsäure), welche zum Essigsäurehydrat genau in derselben Beziehung stehe wie der Aether zum Alkohol. Gerhardt schloss sich direct diesen Ansichten an und beide Chemiker betrachteten jetzt das Wasser als Typus einer grossen Anzahl organischer Substanzen, sie nahmen an, dass es zwei Atome vertretbaren Wasserstoff enthalte, also gewissermassen eine zweibasische Säure sei.

Als es dann Gerhardt 1852 gelang die wasserfreie Essigsäure und ähnliche Anhydride wirklich darzustellen, fanden diese Ansichten rasch weitere Ausdehnung. Man fing jetzt an alle organischen Substanzen nicht nur untereinander, sondern auch mit den einfachsten Verbindungen der unorganischen Chemie zu vergleichen. Man suchte nach den einfachsten Repräsentanten, den Typen, aus welchen ganze Gruppen von Körpern durch Einführung von Radicalen an die Stelle von Wasserstoff abgeleitet werden könnten. So entstanden die Ansichten, die namentlich von Gerhardt weiter ausgeführt wurden und die desshalb unter dem Namen: „Gerhardt'sche Typentheorie" bekannt geworden sind. 152.

Dabei darf nun wohl darauf aufmerksam gemacht werden, dass die weitere Ausführung dieser Ansichten, obgleich ohnstreitig verdienstlich und für die Entwicklung der Wissenschaft von hoher Bedeutung, nachdem erst das Ammoniak und das Wasser als solche Typen erkannt worden waren, etwas sehr nahe liegendes war; so zwar, dass man für eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen nur nöthig hatte, die dualistischen Formeln der alten Radicaltheorie in typische Schreib-

weise umzuändern, nur nöthig also, die alte Art der Betrachtung in die neue Anschauungsweise zu übersetzen. —

153. Bei dieser weiteren Ausdehnung gewann nun die neue Typentheorie eine gewisse, freilich nur äusserliche Aehnlichkeit mit der alten Radicaltheorie; der Begriff der Radicale war ein völlig anderer geworden.

154. Da in der späteren Entwicklung der jetzigen theoretischen Ansichten die Gerhardt'sche Typentheorie noch ausführlicher besprochen werden wird, stellen wir hier nur einzelne Sätze zusammen, die für die Ansichten Gerhardt's besonders charakteristisch sind:

Die rationellen Formeln der Chemiker drücken nicht die Lagerung der Atome aus und können sie nicht ausdrücken, sie bezeichnen vielmehr nur: Beziehungen, Analogieen und Reactionen; es sind keine Constitutionsformeln, sondern nur Umsetzungsformeln.

Die rationellen Formeln drücken in einer durch Convention festgestellten Schreibweise eine gewisse Anzahl von Reactionen aus; sie sind gewissermassen zusammengezogene Ausdrücke für die als Gleichung geschriebenen Reactionen.

Die meisten chemischen Zersetzungen sind wechselseitige Zersetzungen und können aufgefasst werden als doppelter Austausch; so also, dass die eine Verbindung einen Theil ihrer Elemente austauscht gegen Elemente der anderen. Radicale oder Reste (residues) werden die Elemente genannt, welche durch solchen doppelten Austausch in andere Verbindungen übertragen werden können. Die Radicale sind also nicht isolirbare oder isolirte Körper, sie bezeichnen vielmehr nur die Beziehungen, welche zwischen den sich vertretenden Elementen stattfinden.

Eine und dieselbe Substanz kann durch verschiedene rationelle Formeln, in welchen verschiedene Radicale vorkommen, ausgedrückt werden.

Wenn man die chemischen Verbindungen nach ihren Analogieen im chemischen Verhalten also nach ihrer Function zusammenstellt, so erhält man Gruppen oder Reihen, deren einzelne Glieder gewisse Eigenschaften gemeinsam haben. Jedes Glied einer solchen Reihe kann demnach als Repräsentant aller anderen betrachtet werden; zweckmässig wählt man die einfachste Substanz einer Reihe als Hauptrepräsentant, als Typus der andern.

Die Typen bezeichnen also in keiner Weise die Art der Gruppirung der Atome, vielmehr nur Analogien der Metamorphosen. Der Typus ist die Einheit des Vergleiches für alle die Körper, welche analoge Zersetzungen zeigen wie er, oder welche das Product analoger Zersetzungen sind.

Man wählt am zweckmässigsten das Wasser $= H_2O$ als Einheit des Molecüls und gleichzeitig als Haupt- oder Grundtypus, mit welchem man alle anderen Körper vergleicht. Dabei ist es zweckmässig, ausser dem Wasser, noch andere, von demselben durch Vertretung des

Sauerstoffs durch andere Elemente sich ableitende Typen s. g. Nebentypen oder abgeleitete Typen anzunehmen. Für eine methodische Classification genügt die Annahme der folgenden 4 Typen (formules types):

Wasser.	Salzsäure.	Ammoniak.	Wasserstoff.
H_2O	HCl	NH_3	H_2

Theorie der mehratomigen Radicale.

Eine wichtige Erweiterung haben die theoretischen Ansichten in neuester Zeit erfahren durch eine Ansicht, welche Williamson 1851 in der oben schon erwähnten Abhandlung über die Constitution der Säuren mittheilte. 155.

Gerade so wie die Essigsäure betrachtet werden kann als Wasser, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch das Radical $\Theta_2H_3\Theta$ (Acetyl oder Othyl von Williamson) ersetzt ist, so kann das Schwefelsäurehydrat angesehen werden als 2 Molecüle Wasser, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch das zweiatomige Radical Sulfuryl: $=$ $S\Theta_2$ vertreten sind.

Typus.	Essigsäure.	Typus.	Schwefelsäure.
$\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\S\Theta_2\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$

Williamson hat diese Ansicht nie allgemein durchgeführt, aber an einzelnen Beispielen ihre Berechtigung experimentell begründet. Er zeigte z. B. 1854, dass durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäurehydrat zwei verschiedene Chloride des Radicals Sulfuryl erhalten werden können;

Schwefelsäurehydrat.	Chlorschwefelsäurehydrat.	Chlorschwefelsäure.
$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\S\Theta_2\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\left.\begin{array}{r}H\\S\Theta_2\end{array}\right\}\begin{array}{l}\Theta\\Cl\end{array}$	$S\Theta_2 . Cl_2$

und kurz nachher (1854), dass das Chloroform sich gegen Alkoholnatrium wie das Chlorid des dreiatomigen Radicals ΘH verhält, indem bei der Einwirkung der beiden Stoffe aufeinander ein Körper gebildet wird (dreibasischer Ameisensäureäther von Williamson), welcher betrachtet werden kann als drei Molecüle Alkohol, in welchen 3 Atome Wasserstoff vertreten sind durch das dreiatomige Radical des Chloroforms.

Typus.	Chloroform.	Typus.	Dreibasischer Ameisensäureäther.
$3\,HCl$	$\Theta H . Cl_3$	$3H_2\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta H\\(\Theta_2H_5)_3\end{array}\right\}\Theta_3$

Diese Ansichten wurden zunächst weiter ausgedehnt von Odling (1854), der sie auf eine grosse Anzahl unorganischer Verbindungen anwandte, indem er zeigte, dass viele Metalle als mehrbasisch betrachtet 156.

werden müssen und dass die Phosphorsäure betrachtet werden kann als eine Verbindung des dreiatomigen Radicals: $P\Theta$ = Phosphoryl *):

Typus.	Phosphorsäure.	Typus.	Metaphosphorsäure.	Typus.	Pyrophosphorsäure.	Typus.	Phosphoroxychlorid.
$3\,H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$2\,H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$5\,H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}\\ \overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$	$3\,HCl$	$\overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}.Cl_3$

Odling machte auch schon darauf aufmerksam, dass die unterschweflige Säure betrachtet werden kann als eine Vereinigung von $H_2\Theta$ und H_2S:

Typus.	Unterschweflige Säure.
H_2S $H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}S$ $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

157. Seitdem sind diese Ansichten auch von Gerhardt adoptirt und in Bd. IV. seines Traité benutzt worden; bisweilen freilich nicht vollständig im Sinn der Williamson'schen Ansicht und mit nicht völlig consequenter Durchführung.

158. Die wichtigsten Stützen erhielt die Theorie der mehratomigen Radicale zunächst durch die ausführlichen Untersuchungen von Berthelot über die Verbindungen des Glycerins mit Säuren; Substanzen, die ihre richtige Deutung erst 1855 erhielten durch Wurtz, welcher seitdem durch seine geistvolle Auffassung und seine glänzenden Entdeckungen (mehrsäurige Alkohole, Glycole, künstliche Bildung der Glycerine u. s. w.) zum wesentlichen Förderer dieser Theorie wurde.

159. Eine ausführlichere Entwicklungsgeschichte dieser Theorie, welche voraussichtlich die Richtung angibt, nach welcher die Wissenschaft sich in den nächsten Jahren vorzugsweise entwickeln wird, so wie ein Aufzählen der fortwährend zahlreicher werdenden Entdeckungen mehratomiger Verbindungen, kann hier umgangen werden, da diese Theorie in dem Lehrbuche benutzt ist und in den folgenden Kapiteln ausführlicher besprochen werden wird.

*) Die nach Odling's Vorschlag den Radicalen beigefügten Striche drücken die Basicität der Radicale aus, sie bezeichnen also: einer wie grossen Anzahl von Wasserstoffatomen das Radical äquivalent ist.

Theoretischer Theil.

Die Chemie, auf ihrem jetzigen Stand, hat ausser dem Gesetz der constanten und der multiplen Proportionen (im Gewicht, bei gasförmigen Körpern auch im Volum) noch keine Gesetze mit Sicherheit ermittelt. Ueber die Ursache der Verschiedenheit der Elemente; über die Natur der Kraft, die die chemischen Verbindungen veranlasst; über die Gesetze, welche die chemischen Metamorphosen beherrschen u. s. f. haben wir keinerlei exacte Kenntniss. Von einer eigentlichen Theorie kann also bis jetzt in der Chemie nicht die Rede sein. Alle s. g. theoretischen Betrachtungen sind nur Wahrscheinlichkeits- und Zweckmässigkeitsbetrachtungen. Aus einer grossen Anzahl von Thatsachen hergeleitet, bei Anwendung auf andere passend gefunden, sind sie vorerst als ein der Wahrheit sich nähernder Ausdruck, aber desshalb nicht als erkannte Wahrheit zu betrachten. 160.

Alles was also dermalen in theoretischer Beziehung geschehen kann, ist: eine Anschauungsweise aufzusuchen, welche sich einer möglichst grossen Anzahl von Thatsachen in möglichst ungezwungener Weise anpasst; welche die chemischen Vorgänge in möglichst einfacher und umfassender Weise darstellt und von ihnen, wenn auch keine Erklärung, doch wenigstens eine einigermassen klare Vorstellung gibt.

Betrachtungen über Atom und Molecül.

Die früher oft discutirte Frage, die übrigens mit der Chemie in keiner directen Beziehung steht, ob die Materie den Raum stetig erfülle oder ob sie aus von einander abstehenden Theilchen bestehe, ist jetzt ziemlich allgemein zu Gunsten der letzteren Ansicht entschieden. Die atomistische Hypothese gibt von den physikalischen und chemischen Veränderungen der Materie am besten Rechenschaft; sie erklärt unter anderem das Ge- 161.

setz der constanten und multiplen Verhältnisse, sie gibt eine Vorstellung von der Verschiedenheit polymerer und metamerer Substanzen.

In der That führen physikalische sowohl als chemische Betrachtungen zur Annahme kleinster Theilchen, die man: Massetheilchen, Massenelement, Partikel, Atom oder Molecül etc. genannt hat. Wir denken uns einen krystallisirten Körper z. B. als eine Aneinanderlagerung kleinster Theilchen: Krystallmolecüle; wir denken uns ein Gas aus einer Anzahl von in verhältnissmässig grösseren Abständen stehenden (oder sich bewegenden) kleinsten Theilchen gebildet, die wir ebenfalls Molecüle nennen. Ob beide, das Krystallmolecül und das Gasmolecül, identisch und gleich gross sind, ist damit noch keineswegs bewiesen. Das Krystallmolecül (des Schwefels z. B.) kann möglicherweise eine Zusammenhäufung einer grösseren Anzahl der Massetheilchen sein, die bei demselben Körper in gasförmigem Zustand als kleinste Theilchen, als Atome oder Molecüle, auftreten. Ebenso wenig kann es als a priori feststehend betrachtet werden, dass die Theilchen, die wir als Gasmolecüle anzunehmen berechtigt sind, gleichzeitig die geringsten Mengen derselben Substanz sind, welche in chemischen Verbindungen vorkommen. Es ist z. B. möglich, dass in der Schwefelsäure oder dem Schwefelwasserstoff eine geringere Menge von Schwefel vorkommt als diejenige, welche in dem Schwefeldampf als kleinstes Massetheilchen, als Gasmolecül auftritt; möglich also, dass ein Gasmolecül Schwefel eine Zusammenhäufung einer grösseren Anzahl chemischer Atome ist.

Physikalische und chemische Betrachtungen führen also zur Annahme kleinster Theile; aber die eine Betrachtung kann nicht zur Bestimmung der Grösse der kleinsten Theile überhaupt führen. Man kann aus den physikalischen Eigenschaften eines Gases z. B. keinen Anhaltspunkt gewinnen für die Grösse der Krystallmolecüle desselben Körpers; man kann ebenso wenig durch das Studium der physikalischen Eigenschaften, die Grösse der bei chemischen Metamorphosen als kleinste Theile auftretenden Mengen direct herleiten. A priori wenigstens können die kleinsten Theile, die man, gestützt auf physikalische Betrachtungen, in festen, flüssigen oder gasförmigen Körpern annimmt, weder untereinander noch mit den bei chemischen Metamorphosen als kleinste Massetheilchen erscheinenden Mengen für identisch gehalten werden. Es muss vielmehr für jede einzelne Substanz erst nachgewiesen werden, ob die bei den verschiedenen Erscheinungen als kleinste Theilchen erscheinenden Mengen dieselben sind oder nicht.

Die Feststellung der relativen Grösse der kleinsten Theile, deren Bewegung die physikalischen Erscheinungen veranlasst (physikalische Atome oder Molecüle), gehört der Physik zu. Ebenso hat die Chemie nichts zu thun mit der an sich unfruchtbaren Frage, ob die als chemisch-kleinste Theilchen erscheinenden Mengen einer weiteren Theilung absolut unfähig, ob sie ideell untheilbar (metaphysische Atome) sind. Von ausnehmender

Wichtigkeit für die Chemie ist dagegen die Bestimmung der relativen Grösse der Massentheilchen, die bei chemischen Metamorphosen als untheilbar erscheinen.

Die Betrachtung der chemischen Metamorphosen führt uns nun zu der Annahme von zwei verschiedenen „kleinsten Mengen," die schon dem Begriff nach scharf unterschieden werden müssen, und die wir mit Atom und Molecül bezeichnen.

Wir bezeichnen mit Atom die kleinste chemisch untheilbare Menge 162.
von Materie, die wir in Verbindung mit anderen Stofftheilchen annehmen.

Wir nennen Molecül die geringste Menge von Substanz, welche in freiem Zustand existiren kann, die also als kleinste bei chemischen Metamorphosen in Wirkung tritt.

Eine chemische Verbindung ist eine Aneinanderlagerung stofflich verschiedener Atome. Die Salzsäure z. B. enthält Chlor und Wasserstoff; und es kann für zusammengesetzte Körper überhaupt nicht bezweifelt werden, dass ein Molecül mindestens zwei Atome enthält. Auch bei den einfachen (d. h. jetzt noch unzerlegten Körpern) besteht, wie nachher gezeigt werden wird, die geringste frei existirende Menge (das Molecül) aus mehren Atomen. Die Molecüle der einfachen Körper unterscheiden sich also von denen der zusammengesetzten dadurch, dass sie aus einer Aneinanderlagerung gleichartiger Atome bestehen, während bei den zusammengesetzten Körpern ungleichartige Atome zu einem Molecül vereinigt sind.

Die Ursache der Vereinigung der Atome zu Molecülen muss für jetzt einer den Atomen innewohnenden Anziehungskraft, die wir Affinität oder chemische Verwandtschaft nennen, zugeschrieben werden. Schon diese Vorstellung lässt es wahrscheinlich erscheinen, dass die Atome nie einzeln existiren; die kleinsten frei existirenden Mengen (Molecüle) also mindestens zwei Atome enthalten.

Die Molecüle existiren also frei und werden bei chemischen Metamorphosen verändert; die Atome existiren nie in freiem Zustand und sind durch chemische Einwirkung nicht veränderlich, nicht theilbar.

Die Bestimmung der absoluten Grösse oder des absoluten Gewichtes solcher chemisch-kleinsten Mengen, der Atome sowohl als der Molecüle, ist nun, für jetzt wenigstens, unmöglich; wir können ihre Grösse nur relativ bestimmen. Es ist desshalb nöthig, Eine Substanz als Ausgangspunkt des Vergleichs, als chemische Einheit anzunehmen und alle Substanzen in Bezug auf Atomgrösse und Moleculargrösse mit dieser Einen Substanz zu vergleichen. Als solche Einheit hat man nun aus mehrfachen Gründen den Wasserstoff gewählt, so zwar, dass man zweckmässig den Wasserstoff als Einheit des Atoms und als Einheit des Gewichtes annimmt. Man misst also alle übrigen Körper mit dem Wasserstoff: H = 1 Atom = 1 Gewichtstheil.

Um nun die Atomgrösse und die Moleculargrösse der Elemente und der Verbindungen mit einiger Wahrscheinlichkeit herleiten zu können, ist es nöthig, eine sehr grosse Anzahl von Verbindungen und eine sehr grosse Anzahl chemischer Metamorphosen der Betrachtung und

Verleichung zu unterziehen. Ausführliche Betrachtungen über diesen Gegenstand gehören indess in das Gebiet der allgemeinen theoretischen Chemie, hier kann nur an wenigen Beispielen gezeigt werden, welche Betrachtungen wesentlich zur Annahme einer bestimmten Atomgrösse und Moleculargrösse veranlassen.

Bestimmung der Atomgrösse der Elemente.

163. Nach dem §. 162 gegebenen Begriff von Atom ist es einleuchtend, dass schon eine einfache Betrachtung der existirenden Verbindungen über die relative Grösse der Atome eine gewisse Auskunft geben wird. Wenn man z. B. die Sauerstoffverbindungen mit den Schwefelverbindungen und den Chlor- oder Bromverbindungen derselben Elemente oder Radicale *) vergleicht, so findet man, dass unter den Sauerstoff- und Schwefelverbindungen eine weit grössere Mannigfaltigkeit stattfindet als unter den Chlor- und Bromverbindungen; dass die Zahl der ersteren weit grösser ist wie die der letzteren; dass namentlich Oxyde und Sulfide von zwei verschiedenen Elementen oder Radicalen regelmässig vorkommen, während die entsprechenden Chloride oder Bromide nie (oder doch höchst selten) bekannt sind. Z. B. **):

Oxyde.			Sulfide.			Chloride.	Bromide.
H	H	O_2	H	H	S_2	H Cl	H Br.
K	H	O_2	K	H	S_2	fehlt.	fehlt.
K	K	O_2	K	K	S_2	K Cl	K Br.
(C_4H_5)	H	O_2	(C_4H_5)	H	S_2	fehlt.	fehlt.
(C_4H_5)	K	O_2	(C_4H_5)	Hg	S_2	fehlt.	fehlt.
(C_4H_5)	(C_4H_5)	O_2	(C_4H_5)	(C_4H_5)	S_2	(C_4H_5) Cl	(C_4H_5) Br.
$(C_4H_3O_2)$	H	O_2	$(C_4H_3O_2)$	H	S_2	fehlt.	fehlt.
$(C_4H_3O_2)$	K	O_2	$(C_4H_3O_2)$	Pb	S_2	fehlt.	fehlt.
$(C_4H_3O_2)$	(C_4H_5)	O_2	$(C_4H_3O_2)$	(C_4H_5)	S_2	fehlt.	fehlt.
$(C_4H_3O_2)$	$(C_4H_3O_2)$	O_2	$(C_4H_3O_2)$	$(C_4H_3O_2)$	S_2	$(C_4H_3O_2)$ Cl	$(C_4H_3O_2)$ Br.

Dies führt zu der Ansicht, dass die mit O_2 und S_2 bezeichneten Mengen Sauerstoff und Schwefel nicht zwei Atome, sondern vielmehr ein untheilbares Ganze, ein chemisch kleinstes Theilchen, ein Atom sind. So dass die zwei Atome von Elementen oder Radicalen, die mit O_2 und S_2 verbunden sind, durch die Untheilbarkeit der durch O_2 und S_2 ausgedrückten Mengen zusammengehalten werden. Bei den Chloriden und Bromiden dagegen spricht die Nichtexistenz solcher inter-

*) Unter Radical verstehen wir vorerst Atomgruppen, die sich den Elementen ähnlich verhalten.

**) In den folgenden Entwicklungen bedienen wir uns zunächst der alten von vielen Chemikern noch gebrauchten Atomgrössen, um so die grössere Wahrscheinlichkeit und Zweckmässigkeit der neuen besser hervortreten zu lassen.

mediärer, d. h. zwei verschiedene Radicale oder Elemente enthaltenden Verbindungen dafür, dass eine solche Ursache des Zusammenhaltens nicht stattfindet, weil die mit Cl und Br bezeichneten Mengen Chlor oder Brom wirklich die kleinsten chemisch-untheilbaren Mengen, also die chemischen Atome darstellen.

164. Deutlicher noch als bei der Betrachtung der bestehenden Verbindungen zeigt sich diese Verschiedenheit bei einzelnen Metamorphosen. Wenn man z. B. durch Einwirkung von Fünffachschwefelphosphor oder von Fünffachchlorphosphor den Sauerstoff des Alkohols oder der Essigsäure durch Schwefel oder durch Chlor ersetzt, so entsteht:

Alkohol.	Mercaptan.	Aethylchlorid + Salzsäure.
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$	$\frac{C_4H_5 . Cl}{H\ \ Cl}$
Essigsäure.	**Thiacetsäure.**	**Acetylchlorid + Salzsäure.**
$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}S_2$	$\frac{C_4H_3O_2 . Cl}{H\ \ Cl.}$

Während also durch den Sauerstoff und durch den Schwefel die Gruppen C_4H_5 und H, $C_4H_3O_2$ und H zusammengehalten werden, weil die mit O_2 und S_2 bezeichneten Mengen ein chemisch untheilbares Ganze, ein Atom darstellen; tritt ein Zerfallen in zwei Körper ein, sobald an die Stelle des Sauerstoffs Chlor tritt, weil die das eine Atom Sauerstoff (O_2) ersetzende Menge Chlor (Cl_2) chemisch theilbar ist; mit andern Worten, weil $Cl_2 = 2$ Atomen Chlor ist.

Ebenso deutlich tritt diese Verschiedenheit hervor bei dem von Frankland untersuchten Verhalten des Zinkäthyls gegen Sauerstoff, Schwefel, Chlor und Brom; es entsteht dabei:

Zinkäthyl.	Zinkäthylat.	Zinkmercaptid.	Aethylchlorid + Zinkchlorid.	Aethylbromid. + Zinkbromid.
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Zn\end{matrix}\right\}S_2$	$\frac{C_4H_5 . Cl}{Zn\ \ Cl}$	$\frac{C_4H_5 . Br}{Zn\ \ Br}$

Auch hier ist die Verschiedenheit des Verhaltens dadurch veranlasst, dass die mit Cl_2 und mit Br_2 bezeichneten Mengen Chlor oder Brom chemisch in zwei Theile zerfallen können, während die mit O_2 und S_2 geschriebenen Mengen Sauerstoff und Schwefel chemisch nicht spaltbar sind und so den Zusammenhang der zwei Gruppen: C_4H_5 und Zn veranlassen.

Solche Betrachtungen, die sich leicht vermehren liessen, für die indess hier nur der Weg gezeigt werden kann, führen zu der Ansicht, dass die seither als 2 O und als 2 S bezeichneten Mengen Sauerstoff und Schwefel nicht zwei Atome, sondern nur ein Atom darstellen. Da nun die einzelnen Buchstaben unserer chemischen Formeln die Atome der Ele-

mente darstellen, schreiben wir den Sauerstoff: Θ = 2 O (alt), den Schwefel S̶ = 2 S (alt).

165. Auch für den Kohlenstoff erscheint eine Verdopplung der seither gebräuchlichen Atomgrösse zweckmässig. Da nämlich keine der besser gekannten Kohlenstoffverbindungen weniger als C_2 enthält und da in keiner eine unpaare Anzahl der alten Kohlenstoffatome vorkommt (also nie C_1, C_3, C_5 u. s. w.), so ist kein Grund vorhanden, warum man nicht C̶ = 2 C (alt) als Atomgrösse des Kohlenstoffs annehmen soll. Es hiesse, bei dem heutigen Stand der chemischen Kenntnisse, einer alten Gewohnheit allzusehr Rechnung tragen, wenn man immer noch den Kohlenstoff mit C (= 6 wenn H = 1) schreiben und so die Formeln aller organischen Verbindungen unnöthig compliciren wollte.

166. Betrachtungen dieser und ähnlicher Art führen zur Annahme der folgenden Atomgrössen:

H = 1	K = 39.2	N = 14	Θ = 16*)
Cl = 35.5	Na = 23	P = 31	S̶ = 32
Br = 80	Ba = 68.5	As = 75	S̶e = 80
J = 127.	Ca = 20	Sb = 120	T̶e = 128
	Zn = 32.6	Bi = 208	C̶ = 12
	Ag = 108		S̶i = 28.4.

Bestimmung der Moleculargrösse.

167. Da wir unter Molecül (vgl. §. 162) die geringste Menge von Substanz verstehen, die bei chemischen Reactionen in Wirkung tritt, so ist es einleuchtend, dass die Betrachtung einer grösseren Anzahl von Reactionen, bei welchen ein Körper auf andere von bekannter (oder als bekannt angenommener) Moleculargrösse einwirkt, zur Bestimmung der Moleculargrösse dieses Körpers den nächsten Anhaltspunkt geben wird.

Betrachtet man z. B. alle Reactionen, bei welchen Chlor auf andere Körper einwirkt, so findet man, dass niemals weniger als zwei Atome Chlor in Wirkung treten und dass, wenn mehr als zwei Atome Chlor einwirken, die Anzahl der Chloratome stets eine paare ist. Z. B.:

*) Wie man sieht, können die mit alten Atomgrössen geschriebenen Formeln mit Leichtigkeit in die neue Schreibweise übertragen werden. Man hat nur nöthig die Ziffern, welche die Anzahl der Atome von Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Kohlenstoff, Silicium etc. ausdrücken, zu halbiren; während die Anzahl der Atome der andern Elemente dieselbe bleibt.

Umgekehrt werden die Formeln der neueren Schreibweise in die alte verwandelt, wenn man die Anzahl der Atome dieser Elemente (Θ, S̶, S̶e, T̶e, C̶ S̶i) verdoppelt; während die Anzahl der Atome Wasserstoff, Chlor, der Metalle etc. dieselbe bleibt.

Essigsäure .	$C_2H_4\Theta_2$	$+ Cl_2$	$= C_2H_3Cl\Theta_2$	$+ HCl$		
—	$C_2H_4\Theta_2$	$+ 3\,Cl_2$	$= C_2HCl_3\Theta_2$	$+ 3\,HCl$		
		—	—			
Elayl . . .	C_2H_4	$+ Cl_2$	$= C_2H_4Cl_2$			
Propylen . .	C_3H_6	$+ Cl_2$	$= C_3H_6Cl_2$			
Naphthalin .	$C_{10}H_8$	$+ Cl_2$	$= C_{10}H_8Cl_2$			
—	$C_{10}H_8$	$+ 2\,Cl_2$	$= C_{10}H_8Cl_4$			
—	$C_{10}H_8$	$+ 2\,Cl_2$	$= C_{10}H_6Cl_2$	$+ 2\,HCl$		
—	$C_{10}H_8$	$+ 3\,Cl_2$	$= C_{10}H_5Cl_3$	$+ 3\,HCl$		
—	$C_{10}H_8$	$+ 8\,Cl_2$	$= C_{10}Cl_8$	$+ 8\,HCl$		
Alkohol . .	$C_2H_6\Theta$	$+ Cl_2$	$= C_2H_4\Theta$	$+ 2\,HCl$		
Aldehyd . .	$C_2H_4\Theta$	$+ Cl_2$	$= C_2H_3\Theta.Cl$	$+ HCl$		
Cyanquecksilber	$CNHg$	$+ Cl_2$	$= CN.Cl$	$+ HgCl.$		

Dasselbe findet auch bei der Einwirkung von Chlor auf unorganische Verbindungen statt; z. B.:

$$\text{Kalihydrat.}\quad KH\Theta + Cl_2 = ClH\Theta + KCl \text{ u. s. w.}$$

Wir schliessen daraus, dass die geringste Menge Chlor, welche in freiem Zustand existiren kann, zwei Atome Chlor enthält; dass also **ein Molecül Chlor aus zwei Atomen** Chlor besteht.

Eine ähnliche Betrachtung zeigt auch, dass **ein Molecül** Wasserstoff **zwei Atome** enthält, so dass die Einwirkung des Chlors auf Wasserstoff sich an die eben gegebene Reihe von Reactionen anschliesst:

$$H\,H + Cl_2 = HCl + HCl.$$

Man kennt in der That keine Reaction, bei welcher weniger als zwei Atome Wasserstoff in Wirkung treten; und bei allen Reactionen, bei welchen Wasserstoff austritt, werden stets zwei Atome oder bei grösseren Mengen eine paare Anzahl von Atomen in Freiheit gesetzt. Z. B.:

Alkohol . .	$C_2H_6\Theta$	$+ KH\Theta$	$= C_2H_3K\Theta_2$	$+ 2H_2$		
Aldehyd . .	$C_2H_4\Theta$	$+ KH\Theta$	$= C_2H_3K\Theta_2$	$+ H_2$		
Ameisensäure	$2\,CHK\Theta_2$		$= C_2\Theta_4K_2$	$+ H_2$		
Jodäthyl . .	$2\,C_2H_5J$		$= C_2H_4J_2$	$+ C_2H_4$	$+ H_2$	
Zucker . .	$C_6H_{12}\Theta_6$		$= C_4H_8\Theta_2$	$+ 2\,C\Theta_2$	$+ 2H_2$	
Glycerin . .	$C_3H_8\Theta_3$	$+ KH\Theta$	$= C_2H_3K\Theta_2$	$+ CH_2\Theta_2$	$+ 2H_2$	
Angelicasäure	$C_5H_8\Theta_2$	$+ 2\,KH\Theta$	$= C_3H_5K\Theta_2$	$+ C_2H_3K\Theta_2$	$+ H_2$	
Oelsäure . .	$C_{18}H_{34}\Theta_2$	$+ 2\,KH\Theta$	$= C_{16}H_{31}K\Theta_2$	$+ C_2H_3K\Theta_2$	$+ H_2$	
Isatin . . .	$C_8H_5N\Theta_2$	$+ 4\,KH\Theta$	$= C_6H_7N$	$+ 2\,C\Theta_3K_2$	$+ H_2$	
Bittermandelöl	$C_7H_6\Theta$	$+ KH\Theta$	$= C_7H_5K\Theta_2$	$+ H_2$		
Saligenin . .	$C_7H_8\Theta_2$	$+ KH\Theta$	$= C_7H_5K\Theta_3$	$+ 2H_2$		
Cumarinsäure	$C_9H_8\Theta_3$	$+ 2\,KH\Theta$	$= C_7H_5K\Theta_3$	$+ C_2H_3K\Theta_2$	$+ H_2$	
Zimmtsäure .	$C_9H_8\Theta_2$	$+ 2\,KH\Theta$	$= C_7H_5K\Theta_2$	$+ C_2H_3K\Theta_2$	$+ H_2.$	

Wir schliessen daraus, dass die geringste Menge von frei existirendem Wasserstoff, d. h. ein Molecül, zwei Atome enthält.

168. In vielen Fällen ist zur Feststellung der Moleculargrösse eine andere Art der Betrachtung anwendbar, die übrigens zu demselben Resultate führt.

Vergleicht man z. B. die Einwirkung einer Anzahl von Chlorverbindungen auf Kalihydrat:

Salzsäure . .	HCl	$+$ KHΘ	$=$ KCl	$+$ HHΘ	Wasser	
Kupferchlorid .	CuCl	$+$ KHΘ	$=$ KCl	$+$ CuHΘ	Kupferoxydhydrat	
Chlorcyan . .	ΘN.Cl	$+$ KHΘ	$=$ KCl	$+$ ΘN.HΘ	Cyansäure	
Aethylchlorid .	$Θ_2H_5$.Cl	$+$ KHΘ	$=$ KCl	$+$ $Θ_2H_5$.HΘ	Alkohol	
Acetylchlorid .	$Θ_2H_3Θ$.Cl	$+$ KHΘ	$=$ KCl	$+$ $Θ_2H_3Θ$.HΘ	Essigsäure	
Benzoylchlorid	$Θ_7H_5Θ$.Cl	$+$ KHΘ	$=$ KCl	$+$ $Θ_7H_5Θ$.HΘ	Benzoesäure,	

so findet man, dass alle diese Reactionen analog sind und durch symmetrische Formeln dargestellt werden können; dass nämlich stets Chlorkalium gebildet wird neben einem Körper, welcher aus dem angewandten Kalihydrat entstanden gedacht werden kann, indem an die Stelle des Kaliums der mit dem Chlor verbunden gewesene Rest getreten ist. Betrachtet man nun die Einwirkung des freien Chlors auf Kalihydrat, so findet man, dass die Reaction durch die symmetrische Formel dargestellt werden kann:

$$\mathrm{Cl\ Cl + KHΘ = KCl + ClHΘ}$$ Unterchlorige Säure.

Wie in den anderen Fällen, so entsteht auch hier Chlorkalium; und die unterchlorige Säure leitet sich auf dieselbe Weise aus dem Kalihydrat her, wie dort das Kupferoxydhydrat, die Essigsäure etc. Wenn man also die oben betrachteten Körper als Chloride, als Kupferchlorid, Cyanchlorid, Aethylchlorid, Benzoylchlorid etc. ansieht, so erscheint das freie Chlor als Chlorid des Chlors; es enthält zwei Atome Chlor, welche zu einem Molecül vereinigt sind.

Auch die Einwirkung des Cyans auf Kalihydrat ist ganz analog:

$$\mathrm{ΘN.ΘN + KHΘ = K.ΘN + ΘN.HΘ.}$$

Das freie Cyan enthält zwei Atome Cyan, die zu einem Molecül Cyan vereinigt sind.

169. Für das freie Cyan kann man noch auf andere Weise zeigen, dass seine Zusammensetzung $Θ_2N_2$ ist. Aus den Ammoniaksalzen der organischen Säuren entstehen durch Austritt von Wasser die Amide und die Nitrile. Z. B.:

Benzoesaures Ammoniak: $Θ_7H_5Θ_2.NH_4 - H_2Θ = Θ_7H_7ΘN$ Benzamid
$Θ_7H_5Θ_2.NH_4 - 2\,H_2Θ = Θ_7H_5N$ Benzonitril.

Aus dem oxalsauren Ammoniak entsteht ebenso Oxamid und Cyan:

Oxalsaures Ammoniak: $Θ_2Θ_4.N_2H_8 - 2\,H_2Θ = Θ_2Θ_2N_2H_4$ Oxamid
$Θ_2Θ_4.N_2H_8 - 4\,H_2Θ = Θ_2N_2$ Cyan,

während umgekehrt aus Cyan durch Wasseraufnahme wieder oxalsaures Ammoniak gebildet wird.

Eine ähnliche Betrachtung zeigt auch, dass ein Molecül Stickstoff zwei Atome Stickstoff enthält. Beim Erhitzen des salpetersauren Ammoniaks entsteht Stickoxydul, beim Erhitzen des salpetrigsauren Ammoniaks entsteht Stickstoff. Beide Zersetzungen sind offenbar analog. In beiden Fällen tritt Wasser aus. Der übrig bleibende Rest ist in dem einen Fall Stickoxydul, im anderen Stickstoff. Man hat:

Salpetersaures Ammoniak.			Salpetrigsaures Ammoniak.		
$N\Theta$	Θ	Θ	N	Θ	Θ
N	H_2	H_2	N	H_2	H_2
Stickoxydul.	Wasser.		Stickstoff.	Wasser.	

Da das bei der einen Reaction entstehende Stickoxydul entschieden einen Rest ($N\Theta$) der Salpetersäure enthält in Verbindung mit einem Rest (N) des Ammoniaks, so muss man der Analogie nach annehmen, dass der im anderen Fall frei werdende Stickstoff die Reste der salpetrigen Säure und des Ammoniaks enthält. Jedes frei werdende Molecül Stickstoff enthält also zwei Atome, von welchen das eine aus der salpetrigen Säure, das andere aus dem Ammoniak herrührt. Die beiden Atome Stickstoff bleiben zu einem Molecül vereinigt, in derselben Weise wie in dem anderen Fall $N\Theta$ und N zu einem Molecül Stickoxydul ($= N_2\Theta$) vereinigt bleiben.

Betrachtungen ähnlicher Art führen für die freien Elemente über- 170.
haupt, auch für die Metalle, zu der Ansicht, dass stets (oder wenigstens in der bei weitem grössten Mehrzahl der Fälle) zwei Atome zu einem Molecül verbunden sind. Man findet für die Elemente beispielsweise die folgenden Moleculargrössen:

Wasserstoff	H_2
Chlor	Cl_2
Sauerstoff	Θ_2
Stickstoff	N_2
Kalium	K_2

u. s. w.

Eine grosse Anzahl der einfacheren Verbindungen erscheinen dann 171.
als intermediär zwischen den sie zusammensetzenden Elementen oder Radicalen z. B.:

H H	K K	Cl Cl	H H	K K	Cl Cl	
H Cl	K Cl	$(\bar{C}N)$ Cl	$(\bar{C}N)$ H	$(\bar{C}N)$ K	$(\bar{C}_2H_5)$ Cl	
Cl Cl	Cl Cl	$(\bar{C}N)(\bar{C}N)$	$(\bar{C}N)(\bar{C}N)$	$(\bar{C}N)(\bar{C}N)$	$(\bar{C}_2H_5)(\bar{C}_2H_5)$	u. s. w.

Für zusammengesetzte Körper sind natürlich dieselben Argu- 172.
mente zur Feststellung der Moleculargrösse anwendbar, wie für die Elemente; bei vielen derselben geben indessen noch andere Betrachtungen Anhaltspunkte zur Bestimmung der relativen Grösse der Molecüle.

So kann z. B., worauf früher §. 48 schon aufmerksam gemacht wurde, keine Molecularformel so gewählt werden, dass sie Bruchtheile

von Atomen enthält oder dass Körper, deren Molecül man nach Analogie von ähnlicher Grösse anzunehmen berechtigt ist, Bruchtheile von Atomen enthalten.

Solange man also das Atom des Sauerstoffs zu $O = 8$ annahm, konnte das Wasser als HO (= 9) betrachtet werden; sobald man, wie dies offenbar geschehen muss, das Atom des Sauerstoffs zu $\Theta = 16$ annimmt, ist, abgesehen von allen übrigen Betrachtungen, keine geringere Menge Wasser möglich als $H_2\Theta$. Ebenso kann schon aus diesem Grunde das Molecül Aether nicht C_4H_5O (= $\bar{C}_2H_5\Theta^1/_2$) sein, es muss mindestens durch die Formel $C_8H_{10}O_2$ (= $\bar{C}_4H_{10}\Theta$) ausgedrückt werden.

Ganz dasselbe gilt von dem Schwefelwasserstoff und von allen Schwefelverbindungen. Das Wasser und der Schwefelwasserstoff müssen, weil keine geringere Menge von Sauerstoff möglich ist, als $\Theta = 16$ und keine geringere Menge von Schwefel als $\bar{S} = 32$, mindestens zwei Atome Wasserstoff im Molecül enthalten, so dass ihre Molecularformeln $= H_2\Theta$ und $H_2\bar{S}$ sind.

173. Die s. g. Hydrate erscheinen dann als intermediär zwischen dem Wasser und den trockenen Oxyden, gerade so wie nach der früheren Betrachtung (§. 171) die Salzsäure intermediär ist zwischen dem Wasserstoff und dem Chlor, das Cyankalium intermediär zwischen dem Kalium und dem Cyan. Z. B.:

Kalihydrat u. Kali.	Unterchlorige Säure als Hydrat u. wasserfrei.	Alkohol u. Aether.	Essigsäure u. Essigsäureanhydrid.	Essigsaures Kali u. Essigsäureanhydrid.
H H Θ	H H Θ	H H Θ	H H Θ	K K Θ
K H Θ	Cl H Θ	$(\bar{C}_2H_5)$ H Θ	$(\bar{C}_2H_3\Theta)$ H Θ	$(\bar{C}_2H_3\Theta)$ K Θ
K K Θ	Cl Cl Θ	$(\bar{C}_2H_5)(\bar{C}_2H_5)\Theta$	$(\bar{C}_2H_3\Theta)(\bar{C}_2H_3\Theta)\Theta$	$(\bar{C}_2H_3\Theta)(\bar{C}_2H_3\Theta)\Theta$

Ebenso ist das Schwefelwasserstoffschwefelkalium intermediär zwischen dem Schwefelwasserstoff und dem Schwefelkalium, das Mercaptan intermediär zwischen dem Schwefelwasserstoff und dem Schwefeläthyl etc.

Kaliumsulfhydrat und Kaliumsulfid.	Mercaptan und Schwefeläthyl.	Schwefelquecksilber und Quecksilbermercaptid.
H H $\bar{S}$	H H $\bar{S}$	Hg Hg $\bar{S}$
K H $\bar{S}$	$(\bar{C}_2H_5)$ H $\bar{S}$	$(\bar{C}_2H_5)$ Hg $\bar{S}$
K K $\bar{S}$	$(\bar{C}_2H_5)$ $(\bar{C}_2H_5)$ $\bar{S}$	$(\bar{C}_2H_5)$ $(\bar{C}_2H_5)$ $\bar{S}$

In der That lässt sich leicht durch vergleichendes Studium der Metamorphosen verfolgen, dass diese Körper wirklich intermediär sind, insofern sie als Zwischenglieder bei den Reactionen gebildet werden.

174. Es sind dies genau dieselben Betrachtungen, welche schon seit lange (vgl. Theorie der mehrbasischen Säuren §. 132) zu der Ansicht geführt haben, dass die Moleculargrösse vieler Säuren (der zweibasischen Säuren) doppelt so gross angenommen werden muss, als es vorher geschah. So

dass die **sauren** Salze (2) als intermediär zwischen dem Säurehydrat (1) und dem neutralen Salz (3); die Salze der s. g. Aethersäuren (4) intermediär zwischen dem neutralen Salz und neutralen Aether (5) und die s. g. Aethersäuren (6) intermediär zwischen dem neutralen Aether und dem Säurehydrat erscheinen. Z. B.:

	Weinsäure.			Bernsteinsäure.			Oxalsäure.			Schwefelsäure.		
1.	$C_4H_4\Theta_6$	H	H	$C_4H_4\Theta_4$	H	H	$C_2\Theta_4$	H	H	$S\Theta_4$	H	H
2.	$C_4H_4\Theta_6$	H	K	$C_4H_4\Theta_4$	H	K	$C_2\Theta_4$	H	K	$S\Theta_4$	H	K
3.	$C_4H_4\Theta_6$	K	K	$C_4H_4\Theta_4$	K	K	$C_2\Theta_4$	K	K	$S\Theta_4$	K	K
4.	$C_4H_4\Theta_6$	$(C_2H_5$	K	$C_4H_4\Theta_4$	(C_2H_5)	K	$C_2\Theta_4$	(C_2H_5)	K	$S\Theta_4$	(C_2H_5)	K
5.	$C_4H_4\Theta_6$	(C_2H_5)	(C_2H_5)	$C_4H_4\Theta_4$	(C_2H_5)	(C_2H_5)	$C_2\Theta_4$	(C_2H_5)	(C_2H_5)	$S\Theta_4$	(C_2H_5)	(C_2H_5)
6.	$C_4H_4\Theta_6$	$(C_2H_5$	H	$C_4H_4\Theta_4$	(C_2H_5)	H	$C_2\Theta_4$	(C_2H_5)	H	$S\Theta_4$	(C_2H_5)	H
7.	$C_4H_4\Theta_6$	H	H	$C_4H_4\Theta_4$	H	H	$C_2\Theta_4$	H	H	$S\Theta_4$	H	H

genau so wie die Hydrate (§. 173) intermediär, sind zwischen dem Wasser und den Oxyden. Eine Betrachtung die zu der einfachen Consequenz führt, dass der Schwefelwasserstoff und das Wasser den zweibasischen Säuren völlig analog, gewissermassen selbst zweibasische Säuren sind, bei welchen nur der mit den zwei Atomen Wasserstoff verbundene Theil ein **Element** ist, während er bei den eigentlichen zweibasischen Säuren aus **mehren Atomen** besteht.

Die Existenz **intermediärer Verbindungen** gibt also häufig 175.
Anhaltspunkte zur Feststellung der Moleculargrösse. Die Existenz der intermediären Aether (Aethylmethyläther u. a.) würde also allein schon, selbst wenn die Untheilbarkeit der im Aether enthaltenen Sauerstoffmenge nicht dazu nöthigte, Veranlassung sein müssen, die Molecularformel des Aethers zu $C_2H_5.C_2H_5.\Theta$ anzunehmen;

Aethyläther.	Essigsäureanhydrid.	Benzoesäureanhydrid.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$
Aethylmethyläther.	Essigsäure-Benzoesäureanhydrid.	Nitrobenzoebenzoesäureanhydrid.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\ \Theta\\C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$
Methyläther.	Benzoesäureanhydrid.	Nitrobenzoesäureanhydrid.
$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\C_7H_4(N\Theta_2)\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$

Ebenso müssen schon der Existenz der intermediären wasserfreien Säuren wegen, abgesehen von anderen Gründen, die Formeln der wasserfreien Säuren mit zweimal demselben Radical geschrieben werden.

Ganz besonderes Interesse bietet in der Beziehung das Nitrobenzoëbenzoësäureanhydrid; ein Körper, welcher offenbar als Nitrosubstitutionsproduct des Benzoësäureanhydrids betrachtet werden muss und der intermediär ist zwischen diesem und dem Nitrobenzoëanhydrid.

Das Zerfallen der Anhydride mit Wasser erscheint dann dem Zerfallen der intermediären Anhydride völlig analog:

Essigsäureanhydrid.		Wasser.		Essigsäurehydrat.		Essigsäurehydrat.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	$+$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$=$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$+$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$
Essigsäurebenzoeanhydrid.				Essigsäurehydrat.		Benzoesäurehydrat.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	$+$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$=$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$+$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

nur dass im ersten Fall die beiden entstehenden Hydrate identisch, im letzteren dagegen verschieden sind.

Dass dies wirklich so ist, zeigt sich deutlich bei Einwirkung der wasserfreien Thiacetsäure auf Wasser:

Thiacetsäureanhydrid.		Wasser.		Thiacetsäure.		Essigsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}S$	$+$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$=$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}S$	$+$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Eine Zersetzung *), welche dem seit lange bekannten Zerfallen des Schwefelbaryums zu Schwefelwasserstoffschwefelbaryum und Barythydrat vollständig analog ist:

$$\left.\begin{matrix}Ba\\ Ba\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Ba\\ H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}Ba\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

176. Von der Moleculargrösse der chemischen Verbindungen gilt übrigens dasselbe wie von der Grösse der Atome. Eine exacte Bestimmung, auch nur der relativen Grösse der Molecüle, ist nicht ausführbar. Durch Betrachtung einer grossen Anzahl von Verbindungen, durch Vergleichung einer grossen Anzahl von Metamorphosen findet man diejenigen Atom- und Moleculargrössen, deren Annahme die Eigenschaften der Verbindungen und die Vorgänge bei Metamorphosen in umfassendster, einfachster und klarster Weise auffassen und darstellen lässt, die also zweckmässig und wahrscheinlich erscheinen, aber desshalb immer nicht bewiesen sind.

Im weiteren Verlauf dieser Betrachtungen und gelegentlich der Beschreibung einzelner Verbindungen wird sich häufig Gelegenheit bieten auf Anhaltspunkte zur Feststellung der Atom- und Moleculargrösse **) aufmerksam zu machen, so dass es unnöthig erscheint, hier eine grössere Anzahl von Beispielen anzuhäufen.

*) Wäre das Essigsäureanhydrid, wie dies von den Anhängern der älteren Theorie angenommen wird $= C_4H_3O_3$ und ginge es durch Aufnahme von HO in Essigsäurehydrat über, so müsste das Thiacetsäureanhydrid $C_4H_3O_2S$ durch Aufnahme von HO eine Säure von der Formel $C_4H_4O_3S$ liefern, während es dabei zu Thiacetsäure und Essigsäure zerfällt.

**) vgl. besonders: Beziehungen zwischen Dampfdichte und Moleculargrösse.

Atomgewicht. — Moleculargewicht.

Die chemischen Verbindungen sind, wie oben (§. 162) erwähnt, als, 177.
durch unbekannte Ursachen zusammengehaltene Gruppen von Atomen der Elemente zu betrachten.

Gerade so wie die Atome der Elemente constante (oder wenn überhaupt, dann jedenfalls innerhalb sehr enger Grenzen schwankende) Grössen sind; so sind auch die chemischen Molecüle der Verbindungen, für dieselbe Substanz, stets gleich gross und gleich schwer.

Atomgewichte nennt man die Zahlen, welche das Gewichtsverhältniss der Atome der Elemente ausdrücken; Moleculargewichte die Zahlen, welche die relativen Gewichte der Molecüle bezeichnen.

Die Atomgewichte und Moleculargewichte sind nur Verhältnisszahlen, nicht absolute Grössen. Es ist desshalb im Grund gleichgültig und vollständig der Willkür und der Convention überlassen, welche Substanz man als Einheit bei der Wahl dieser Verhältnisszahlen benutzen will. Man bezieht jetzt fast allgemein (und zwar aus mehrfachen Gründen, unter welchen Einfachheit und Bequemlichkeit dermalen die am meisten entscheidenden sind) die Atomgewichte auf das Gewicht von Einem Atom Wasserstoff als Einheit.

Das Moleculargewicht einer Verbindung ist natürlich gleich der Summe der Atomgewichte der die Verbindung zusammensetzenden Elemente.

Wie von Atomen und Atomgewichten der Elemente, so spricht man bisweilen auch von Atomen und Atomgewichten zusammengesetzter Gruppen, von deren Zusammengesetztsein man bei den gerade angestellten Betrachtungen absieht, die man also als den Elementen analoge Körper (als s. g. Radicale) betrachtet.

Man nennt z. B. $\Theta N = Cy$ ein Atom Cyan; $\Theta_2H_5 = Ae$ ein Atom Aethyl. Das Atomgewicht des Cyans ist also 26 ($\Theta = 12 + N = 14$), das des Aethyls 29. Ein Molecül Cyan $= \Theta_2N_2$ enthält zwei Atome Cyan, es ist Cy Cy (ähnlich wie ein Molecül Chlor $= Cl_2$ ist); das Moleculargewicht des freien Cyans ist also = 52. —

Aequivalent.

Nachdem im Vorhergehenden die Begriffe von Atom und Molecül 178.
festgestellt worden, ist es möglich, ein klareres Verständniss vom Begriff des Wortes Aequivalent*) zu gewinnen.

Wir nennen äquivalent diejenigen Mengen verschiedener Substanzen, welche chemisch gleich- oder ähnlichwerthig sind, welche also denselben chemischen Effect hervorbringen.

Es ist demnach einleuchtend, dass nur bei wirklich ähnlichen Sub-

*) vgl. Aequivalentgewichtsbestimmung §. 52.

stanzen von Aequivalenz gesprochen werden kann. Da aber der Begriff der Aehnlichkeit an sich schwankend ist, da man bald die eine, bald die andere Eigenschaft vergleichen, also manchmal Körper in einer Hinsicht ähnlich finden kann, die in anderer Beziehung nicht die geringste Analogie zeigen, so ist es einleuchtend, dass auch der Begriff von äquivalent ein schwankender sein muss.

179. Wenn man z. B. die Verbindungen des Kaliums mit denen des Silbers vergleicht, so zeigt es sich, dass in allen diesen Verbindungen eine bestimmte Menge Kalium dieselbe Rolle spielt, wie eine bestimmte Menge Silber; wir nennen diese Mengen äquivalent. — Wir sprechen ebenso von der Aequivalenz des Chlors und des Broms oder von der Aequivalenz des Chlors und des Wasserstoffs; oder, indem wir die Salze mit den Säuren vergleichen, von der Aequivalenz von K, Ag oder anderen Metallen mit H.

In allen diesen Fällen ist 1 Atom K äquivalent 1 Atom Ag; oder 1 Atom Cl äquivalent 1 Atom Br, oder 1 Atom H oder 1 Atom K oder Ag. Bei allen diesen Elementen ist *ein Atom* des einen Elementes äquivalent *einem Atom* des andern.

Ganz in derselben Weise ist auch *ein* Atom Sauerstoff (= Θ) äquivalent *einem* Atom Schwefel (= S).

Es findet indess auch zwischen Körpern, welche eine grössere Verschiedenheit zeigen wie das Chlor und Brom oder die Metalle und der H eine *gewisse*, wenn gleich nicht so weit gehende Aehnlichkeit statt.

Wenn wir z. B. die Einwirkung des fünffach Chlorphosphors (PCl_5) oder des fünffach Bromphosphors (PBr_5) auf Wasser, auf Alkohol oder auf Essigsäure betrachten:

$$H_2\Theta + PCl_5 = 2HCl + P\Theta Cl_3$$
$$H_2\Theta + PBr_5 = 2HBr + P\Theta Br_3 \text{ etc.},$$

so finden wir, dass stets an die Stelle des einen Atoms Θ, im Wasser, dem Alkohol oder der Essigsäure, 2 Atome Chlor treten, dass also 2 Atome Chlor oder Brom denselben chemischen Effect ausüben wie 1 Atom Θ; mit andern Worten, dass 2 Atom Cl oder 2 Atom Br äquivalent sind 1 Atom Θ. Ebenso ist auch 1 Atom S äquivalent 2 Atom Cl oder 2 Atom Br und mithin 2 Atom H.

180. Man spricht also von der *Aequivalenz der Atome untereinander* und man findet, dass häufig:

1 Atom des einen Elements Einem Atom des andern äquivalent ist, z. B.:

1 At. H äq. 1 At. Cl, äq. 1 At. Br, äq. 1 At. K oder Ag etc.
oder 1 At. Θ äq. 1 At. S.

Dass aber oft auch 1 Atom des einen Elements äq. ist 2 Atomen eines anderen, z. B.:

1 At. Θ äq. 2 At. Cl, äq. 2 At. H etc.
1 At. S äq. 2 At. Cl, äq. 2 At. Br etc.

In derselben Weise wie man Atome untereinander in Beziehung auf 181.
ihren chemischen Effect vergleichen kann, so können auch Molecüle mit Molecülen — aber nie mit Atomen verglichen werden; und man kann, wie von der Aequivalenz der Atome untereinander, so auch von Aequivalenz der Molecüle untereinander sprechen.

So ist z. B.: 1 Mol. HCl äquivalent 1 Mol. HBr
und ebenso 1 Mol. KCl „ 1 Mol. AgCl u. äq. 1 Mol. HCl etc.

Dehnt man die Betrachtung noch weiter aus, so kann man auch sagen:

1 Mol. HCl äq. 1 Mol. H_2 oder 1 Mol. Cl_2 oder 1 Mol. K_2 etc.

Ebenso ist: 1 Mol. $H_2\Theta$ äq. 1 Mol. H_2S oder 1 Mol. K_2S etc.
Vergleicht man aber das Wasser oder den Schwefelwasserstoff mit der Salzsäure oder dem Bromwasserstoff, so findet man stets, welche Reactionen man auch vergleichen mag, dass

1 Mol. $H_2\Theta$ äq. ist 2 Mol. HCl oder 2 Mol. HBr.
1 Mol. H_2S „ „ 2 Mol. HCl oder 2 Mol. HBr.

Lässt man z. B. Kalium (= K_2) auf Schwefelwasserstoff und auf Salzsäure einwirken, so wird, um ein neutrales Salz zu bilden, für 1 Mol. Kalium 1 Mol. H_2S, dagegen 2 Mol. HCl erforderlich sein. 2 Mol. HCl bringen also denselben Effect hervor wie 1 Mol. H_2S; d. h. 2 Mol. HCl sind äq. 1 Mol. H_2S.

Dasselbe zeigt sich bei Vergleichung der Säuren untereinander. Vergleicht man z. B. die HCl, die Salpetersäure $N\Theta_3H$ und die Essigsäure $C_2H_4\Theta_2$ in Bezug auf ihre Fähigkeit Salze zu bilden, also Basen zu neutralisiren, so findet man: um eine bestimmte Menge einer Base zu sättigen, sind gleichviel Molecüle der verschiedenen Säuren erforderlich (was sich leicht schon daraus herleiten lässt, dass alle diese Säuren eine gleichgrosse Anzahl von durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomen enthalten), mithin ist:

1 Mol. HCl äq. 1 Mol. $N\Theta_3H$ und äq. 1 Mol. $C_2H_4\Theta_2$.

Vergleicht man ebenso die Weinsäure, die Bernsteinsäure, die Oxalsäure und die Schwefelsäure untereinander, so zeigt sich, dass auch bei diesen Säuren 1 Mol. der einen stets 1 Mol. der andern äquivalent ist.

1 Mol. $C_4H_4\Theta_6.H_2$ äq. 1 Mol. $C_4H_4\Theta_4.H_2$ äq. 1 Mol. $C_2\Theta_4.H_2$ äq. 1 Mol. $S\Theta_4.H_2$.

Alle diese Säuren sind zweibasisch, sie enthalten in 1 Molecül 2 Atome durch Metalle vertretbaren Wasserstoff.

Vergleicht man dagegen eine der eben besprochenen zweibasischen Säuren mit der Salzsäure, der Salpetersäure, der Essigsäure oder irgend einer anderen einbasischen Säure, so findet man:

1 Mol. einer zweibasischen Säure ist äq. 2 Mol. einer einbasischen, z. B.
1 Mol. $S\Theta_4H_2$ äq. 2 Mol. HCl oder 2 Mol. $C_2H_4\Theta_2$
1 Mol. $C_2\Theta_4H_2$ äq. 2 Mol. HCl oder 2 Mol. $C_2H_4\Theta_2$;

insofern man nämlich eine doppelt so grosse Anzahl von Salzsäure- oder von Essigsäuremolecülen braucht, um eine bestimmte Menge von Base zu neutralisiren, als Molecüle der zweibasischen Säure (Schwefelsäure oder Oxalsäure) für dieselbe Menge von Basis erforderlich sind.

Dieselbe Betrachtung zeigt, dass für die dreibasische Phosphorsäure $P\Theta_4H_3$

$$1 \text{ Mol. } P\Theta_4H_3 \text{ äq. } 3 \text{ Mol. } HCl, \text{ äq. } 1^1/_2 \text{ Mol. } S\Theta_4H_2$$

oder

$$2 \text{ Mol. } P\Theta_4H_3 \text{ äq. } 3 \text{ Mol. } S\Theta_4H_2.$$

182. Man sieht also, bei den Molecülen findet dasselbe statt wie bei den Atomen: in vielen Fällen ist 1 Mol. der einen Subst. äq. 1 Mol. der andern; in andern Fällen dagegen sind 2 Mol. der einen Substanz erforderlich, um denselben chemischen Effect hervorzubringen, der von 1 Mol. einer andern Substanz geleistet wird, es sind dann 2 Mol. der einen Substanz äq. 1 Molecül der andern etc.

183. Es ist nun weiter einleuchtend, dass es bei Feststellung äquivalenter Mengen ganz auf die Art der Reaction ankommt, bei welcher man die verschiedenen Substanzen mit einander vergleicht; und dass oft in verschiedenen Reactionen ungleiche Mengen von Einer Substanz äq. sein können einer und derselben Menge der andern Substanz.

Wenn man z. B. die Einwirkung des Wassers $H_2\Theta$, des Alkohols $\text{Є}_2H_6\Theta$ und der Essigsäure $\text{Є}_2H_4\Theta_2$ auf Phosphorsuperchlorid vergleicht: so zeigt sich, dass eine gleich grosse Anzahl von Molecülen der drei Substanzen nöthig ist, um auf das Phosphorsuperchlorid denselben Effect auszuüben, d. h. um es in Phosphoroxychlorid zu verwandeln:

$$PCl_5 + H_2\Theta = P\Theta Cl_3 + 2HCl$$
$$PCl_5 + \text{Є}_2H_6\Theta = P\Theta Cl_3 + HCl + \text{Є}_2H_5Cl$$
$$PCl_5 + \text{Є}_2H_4\Theta_2 = P\Theta Cl_3 + HCl + \text{Є}_2H_3\Theta Cl;$$

in diesen Reactionen ist also 1 Mol. $H_2\Theta$ äq. 1 Mol. $\text{Є}_2H_6\Theta$, äq. 1 Mol. $\text{Є}_2H_4\Theta_2$.

Vergleicht man dagegen dieselben Substanzen untereinander in Bezug auf ihre Fähigkeit Metall an die Stelle von H aufzunehmen, so zeigt sich, dass:

$$1 \text{ Mol. } H_2\Theta \text{ äq. } 2 \text{ Mol. } \text{Є}_2H_6\Theta \text{ äq. } 2 \text{ Mol. } \text{Є}_2H_4\Theta_2,$$

weil in dem Wasser 2 Atome durch Metall vertretbaren Wasserstoffs enthalten sind, während der Alhohol und die Essigsäure nur 1 At. durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff im Molecül enthalten.

Vergleicht man ebenso die Schwefelsäure mit dem Wasser in Beziehung auf diese Vertretbarkeit des Wasserstoffs durch Metall, so ist:

$$1 \text{ Mol. } H_2\Theta \text{ äq. } 1 \text{ Mol. } S\Theta_4H_2,$$

insofern beide 2 Atome H enthalten, die durch Metalle ersetzbar sind. Vergleicht man dieselben zwei Substanzen in Beziehung auf die Wirkung, die sie auf Phosphorsuperchlorid ausüben, so ist:

$$2 \text{ Mol. } H_2\Theta \text{ äq. } 1 \text{ Mol. } S\Theta_4H_2,$$

denn man hat:

$$2PCl_5 + 2H_2\Theta = 2P\Theta Cl_3 + 4HCl$$

$$2PCl_5 + S\Theta_4H_2 = 2P\Theta Cl_3 + 2HCl + S\Theta_4Cl_2.$$

Man sieht aus all dem, dass man von äquivalenten Mengen nur für 184.
bestimmte Reactionen sprechen kann, bei welchen man die Körper gerade vergleicht; dass nicht ein für allemal und für alle Reactionen eine bestimmte Menge der einen Substanz einer bestimmten Menge einer andern Substanz äquivalent ist; dass das Aequivalent also keine sich immer gleich bleibende Menge von Substanz bezeichnet und dass es desshalb völlig unzulässig ist, Atom und Aequivalent (wie dies häufig geschieht) zu identificiren.

Man gebraucht nun häufig das Wort Aequivalent noch in einem et- 185.
was anderen Sinn. Man spricht z. B. von Einem Aequivalent Sauerstoff oder von Einem Aequivalent Schwefelsäure oder von Einem Aequivalent Phosphorsäure. Auch dabei vergleicht man stets (in der Idee wenigstens) den in Rede stehenden Körper mit einer andern einfacheren Substanz, mit welcher er gewisse Aehnlichkeit hat und die bei dem Vergleich als Einheit vorschwebt.

1 Aeq. Sauerstoff ist z. B. die Menge Sauerstoff, welche mit 1 Atom H oder mit 1 Atom Cl äquivalent ist; da nun

1 Atom Sauerstoff $= \Theta$ äq. ist 2 At. H, oder 2 At. Cl, so ist:

$^1/_2$ Atom Sauerstoff $= \Theta_{1/2}$ äq. 1 At. H, oder 1 At. Cl;

d. h. $\Theta_{1/2}$ ist Ein Aequivalent Sauerstoff.

Ebenso ist ein Aequivalent Schwefelsäure die Menge Schwefelsäure, welche mit Einem Molecül Salzsäure äq. ist. Da nun

1 Mol. Schwefelsäure $= S\Theta_4H_2$ äq. ist 2 Mol. HCl, so ist:

$^1/_2$ Mol. Schwefelsäure $= S_{1/2}\Theta_2H$ äq. 1 Mol. HCl,

also 1 Aeq. Schwefelsäure ist $= {}^1/_2$ Molecül Schwefelsäure.

In derselben Weise ist:

1 Aeq. Phosphorsäure $= {}^1/_3$ Molecül $= P_{1/3}\Theta_{4/3}H$.

Denn:

1 Mol. Phosphorsäure $= P\Theta_4H_3$ äq. 3 Mol. HCl oder

1 Molecül $=$ 3 Aequivalent;

$^1/_3$ Molecül also $=$ 1 Aequivalent.

Man sieht aus den wenigen Beispielen schon, dass für die Säuren allgemein diejenige Menge 1 Aequivalent ist, welche 1 Atom durch Metall ersetzbaren Wasserstoff enthält. —

Ganz in derselben Weise ist 1 Mol. Eisenchlorid $= (Fe_2Cl_3)$ äquivalent 3 Mol. KCl; mithin ist 1 Aequivalent Eisenchlorid $= {}^1/_3$ Molecül $= Fe_{2/3}Cl$ *).

*) vgl. §. 62.

186. Wie früher (§. 63) schon erwähnt, drücken die chemischen Formeln, deren wir uns bedienen, die Moleculargrösse (vgl. §. 167 ff.) der dargestellten Verbindungen aus; die einzelnen Buchstaben derselben bezeichnen die Atome der Elemente (vgl. §. 163 ff.).

Bisweilen ist es indessen zweckmässig, statt in Molecularformeln in Aequivalentformeln zu schreiben, weil diese direct die Mengen von Substanz ausdrücken, welche gleichen chemischen Effect hervorbringen. Man kann also die Salzsäure, Schwefelsäure und Phosphorsäure, z. B.:

$$HCl \quad S_{1/2}\Theta_2H \quad P_{1/3}\Theta_{4/3}H$$

schreiben, wo dann die Formeln äquivalente Mengen ausdrücken. Dass in diesen Formeln Bruchtheile von Atomen vorkommen, ist von keinem Belang, weil diese Formeln nicht existirende Mengen, sondern nur Verhältnisse darstellen sollen.

187. Ebenso ist es für einzelne Betrachtungen von Vortheil, den Buchstaben, mit welchen wir die Formeln schreiben, nicht den Sinn unterzulegen, den wir ihnen gewöhnlich beilegen, sie also nicht für Atome, sondern für äquivalente Mengen der Elemente gelten zu lassen. Namentlich bei Vergleichung complicirt zusammengesetzter Salze; und ganz besonders der Salze derjenigen Metalle, welche verschiedene Aequivalente besitzen, ist eine solche Schreibweise der Formeln häufig von Vortheil und gestattet eine leichtere Uebersicht, und ein leichteres Vergleichen der verschiedenen Salze.

Da diese Schreibweise der Formeln, bei welcher die Zeichen nicht die Atome, sondern die Aequivalente bezeichnen, für manche Betrachtungen von Vortheil ist und da sie von einzelnen Chemikern mit Vorliebe, von andern wenigstens in einzelnen Fällen gebraucht wird, so kann sie hier nicht ohne Erwähnung bleiben. Eine ausführliche Erörterung dieses Gegenstandes gehört indess in das Gebiet der allgemeinen theoretischen Chemie, und es kann hier nur das Wesentlichste dieser Darstellungs- und Betrachtungsweise mitgetheilt werden *).

Wenn man das Eisenchlorür mit dem Eisenchlorid, das Eisenoxydul mit dem Eisenoxyd; wenn man überhaupt die s. g. Eisenoxydulverbindungen mit den Eisenoxydverbindungen und mit den correspondirenden Verbindungen eines anderen Metalles (Kalium z. B.) vergleicht; so findet man, dass in dem Eisenoxydul und allen seinen Verbindungen 28 Gewichtstheile Eisen äquivalent sind 39.2 Gewichtstheilen Kalium, während in dem Eisenoxyd, dem Eisenchlorid und allen Eisenoxydsalzen 18,7 Gewichtstheile Eisen derselben Menge Kalium äquivalent sind.

Wenn man also Fe = 28 (wenn K = 39,2 und H = 1) als Atom des Eisens annimmt, so ist in dem Eisenoxydul und seinen Verbindungen:

1 At. Fe äq. 1 At. K.,

in dem Eisenoxyd und seinen Verbindungen dagegen:

$^2/_3$ At. Fe äq. 1 At. K.

Mit anderen Worten 1 Atom Eisen des Eisenoxyduls ist äquivalent $^2/_3$ Atom Eisen des Eisenoxyds. Es ist demnach nur der Ausdruck einer Thatsache, wenn man dem Eisen zwei verschiedene Aequivalente beilegt.

*) vgl. übrigens: Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Buff, Kopp und Zamminer. S. 682—685.

Vergleicht man z. B. das Eisenchlorür mit dem Eisenchlorid und mit dem Chlorkalium, so hat man:

1 Mol. KCl ist äq. 1 Mol. FeCl und äq. $^1/_3$ Mol. Fe_2Cl_3,

mithin:

KCl äq. FeCl äq. $Fe_{2/3}Cl$.

Ein Aequivalent Eisenchlorid ist demnach $Fe_{2/3}Cl$ oder, wie man statt dessen schreibt feCl, worin fe = $^2/_3$ Fe (also = 18,7 Gewichtstheile Eisen).

Aequivalente Mengen der verschiedenen Eisenverbindungen können demnach ausgedrückt werden durch die Formeln:

Eisenchlorür:	FeCl	feCl	Eisenchlorid.
Eisenoxydul:	$Fe_2\Theta$	$fe_2\Theta$	Eisenoxyd.
Schwefelsaures Eisenoxydul:	$Fe_2S\Theta_4$	$fe_2S\Theta_4$	Schwefelsaures Eisenoxyd.

Ein ähnliches Verhalten wie das Eisen zeigen noch eine Anzahl anderer Metalle z. B. Chrom, Kobalt, Gold, Platin, Kupfer, Quecksilber etc. Wenn man die in den verschiedenen Verbindungen dieser Metalle einander äquivalenten Mengen mit besonderen Buchstaben bezeichnet, so kann man schreiben:

1 Aeq. Chromchlorür = CrCl
1 Aeq. Chromchlorid = crCl,

worin cr = $^2/_3$ Cr; ebenso für Kobalt co = $^2/_3$ Co.

Für Gold hat man:

1 Aeq. Goldchlorür = AuCl
1 Aeq. Goldchlorid = auCl,

worin au = $^1/_3$ Au. Für Platin:

1 Aeq. Platinchlorür = PtCl
1 Aeq. Platinchlorid = ptCl,

worin pt = $^1/_2$ Pt.

Für Quecksilber (und ebenso für Kupfer) ist:

1 Aeq. Quecksilberchlorid = HgCl oder hgCl
1 Aeq. Quecksilberchlorür = $\bar{H}g$Cl „ Hg_2Cl,

worin $\bar{H}g$ = 2 Hg oder hg = $^1/_2$ Hg etc.

Die Annahme verschiedener Aequivalente für dasselbe Metall ist in so fern rein Ausdruck der Thatsache, als wirklich verschiedene Mengen solcher Metalle unter sich und mit einer bestimmten Menge eines anderen Metalls äquivalent sind. Sie widerspricht in keiner Weise dem Gesetz der multiplen Proportionen, nicht einmal der atomistischen Theorie, wenn man sich daran erinnert, dass die so geschriebenen Formeln nicht Molecüle, sondern nur äquivalente Mengen ausdrücken sollen und dass die mit dem Buchstaben bezeichneten Mengen der Elemente nicht Atome, sondern äquivalente Mengen der Elemente bezeichnen.

Man überzeugt sich leicht davon, dass die Vortheile, welche der Gebrauch dieser verschiedenen Aequivalentzeichen für dasselbe Element darbietet, am deutlichsten hervortreten, wenn man die Salze z. B. vergleicht, welche eine und dieselbe Säure mit verschiedenen Metallen zu bilden im Stande ist, und wenn man dabei auf die Verschiedenheit des Metalls nur verhältnissmässig untergeordneten Werth legt. Die Schreibweise lässt es dann besonders deutlich hervortreten, dass alle Salze aus der Säure hergeleitet werden können, indem der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge vom Metall ersetzt wird. Z. B.:

Oxalsäure	$Ꞓ_2H_2Ɵ_4$
Saures oxalsaures Kali	$Ꞓ_2KHƟ_4$
Oxalsaures Kali	$Ꞓ_2K_2Ɵ_4$
Oxalsaures Eisenoxydul	$Ꞓ_2Fe_2Ɵ_4$
Oxalsaures Eisenoxyd	$Ꞓ_2fe_2Ɵ_4$
Oxalsaures Eisenoxyd-Kali	$Ꞓ_2feKƟ_4$
Oxalsaures Chromoxyd-Kali	$Ꞓ_2crKƟ_4$
Oxalsaures Quecksilberoxyd	$Ꞓ_2hg_2Ɵ_4$
Oxalsaures Quecksilberoxyul . . .	$Ꞓ_2Hg_2Ɵ_4$.

Will man dagegen durch die Schreibweise die Verschiedenheit im Verhalten und namentlich in den Verbindungsverhältnissen der verschiedenen Metalle hervortreten lassen, so ist die atomistische Schreibweise der Formeln weit geeigneter, weil sie deutlich zeigt, dass die verschiedenen Metalle sich in verschiedenen, aber für dasselbe Metall immer oder wenigstens für ganze Reihen von Verbindungen constanten Verhältnissen mit anderen Körpern (Chlor oder Säureresten z. B.) verbinden.

Z. B.:

Chlorkalium	KCl	Eisenchlorür	$FeCl$	Eisenchlorid .	Fe_2Cl_3
Kalihydrat .	$K(HƟ)$	Eisenoxydulhydrat . .	$Fe(HƟ)$	Eisenoxydhydrat . . .	$F_2(HƟ)_3$
Schwefelsaures Kali ,	$K_2(SƟ_4)$	Schwefelsaur. Eisenoxydul	$Fe_2(SƟ_4)$	Schwefelsaures Eisenoxyd .	$Fe_4(SƟ_4)_3$
Oxalsaures Kali . .	$K_2(Ꞓ_2Ɵ_4)$	Oxalsaures Eisenoxydul	$Fe_2(Ꞓ_2Ɵ_4)$	Oxalsaures Eisenoxyd .	$Fe_4(Ꞓ_2Ɵ_4)_3$
Benzoesaures Kali . .	$K(Ꞓ_7H_5Ɵ_2)$	Benzoesaures Eisenoxydul	$Fe(Ꞓ_7H_5Ɵ_2)$	Benzoesaures Eisenoxyd .	$Fe_2(Ꞓ_7H_5Ɵ_2)_3$

Will man endlich, wie dies jetzt gewöhnlich geschieht, durch die chemischen Formeln die Moleculargrösse der Verbindungen ausdrücken, so bietet der Gebrauch der Aequivalentzeichen keinen Vortheil dar und man bezeichnet dann die Atome der Elemente mit besonderen Buchstaben, welche eine für jedes Element unveränderliche Gewichtsmenge (relativ) ausdrücken.

Die Vortheile der Schreibweise mit Aequivalentzeichen sind also beschränkt; sie treten besonders schlagend nur bei einzelnen complicirter zusammengesetzten Körpern hervor. In manchen Fällen aber ist nur eine solche Schreibweise der Formeln geeignet, die Beziehungen verschiedener Substanzen untereinander hervortreten zu lassen. So können z. B. die Beziehungen der verschiedenen Eisendoppelcyanide (Blutlaugensalz, Berlinerblau etc.) zu einander auf keine andere Weise so klar dargestellt werden, als durch Aequivalentformeln, deren einzelne Zeichen Aequivalente der verschiedenen Metalle ausdrücken. (vgl. Eisendoppelcyanide.)

Natur der Elemente. Idee der Typen.

188. Wenn man nach den im Vorhergehenden gegebenen Principien die Atomgrösse der Elemente bestimmt und sie in Bezug auf Aequivalenz

vergleicht, so findet man, dass die Elemente *) in wenige Gruppen eingetheilt werden können.

1. Gruppe. Einatomige oder einbasische, d. h. solche, von welchen ein Atom äquivalent ist einem Atom H.

2. Gruppe. Zweiatomige oder zweibasische, von welchen ein Atom äquivalent ist zwei Atomen Wasserstoff.

3. Gruppe. Dreiatomige oder dreibasische, von denen ein Atom äquivalent ist drei Atomen H.

Die Verhältnisse der Kohlenstoffverbindungen finden, wie nachher gezeigt werden soll, ihre einfachste Deutung, wenn man annimmt, dass der Kohlenstoff vieratomig oder vierbasisch ist; so dass also ein Atom Kohlenstoff äquivalent ist vier Atomen Wasserstoff. Der Kohlenstoff reiht sich also den drei Gruppen als bis jetzt einziger Repräsentant einer vierten Gruppe an, welcher indess, wie es scheint, auch Silicium und vielleicht das Bor, Titan etc. zugehören, deren Verbindungsverhältnisse indessen noch zu wenig erforscht sind.

Die Elemente, welche einer und derselben Gruppe zugehören, zei- 189.
gen untereinander in vielen ihrer Eigenschaften eine grosse Aehnlichkeit (Gruppeneigenschaften). Sie zeigen namentlich dieselben Verbindungsverhältnisse, d. h. ihre correspondirenden Verbindungen mit andern Elementen enthalten eine gleich grosse Anzahl von Atomen dieser Elemente.

Die derselben Gruppe zugehörigen Elemente besitzen indess auch individuelle Eigenschaften, welche das eine Element von den andern derselben Gruppe unterscheiden und die sich ebenfalls in die Verbindungen übertragen.

Die Verhältnisse, nach welchen sich die Atome der Elemente zu 190.
Molecülen vereinigen (und bei chemischen Zersetzungen vertreten), sind abhängig und veranlasst von der Basicität dieser Atome.

Ein Atom eines Elementes der ersten Gruppe, ein einatomiges Element, verbindet sich mit einem Atom eines andern Elementes derselben Gruppe, z. B.:

$$HCl \qquad KCl \qquad H\,H.$$

Ein Atom eines zweiatomigen Elementes verbindet sich mit zwei Atomen eines Elementes oder zweier verschiedener Elemente der ersten Gruppe, z. B.:

$$\theta H_2 \qquad \text{S}H_2 \qquad \theta KH.$$

Ebenso bedarf ein Atom eines dreiatomigen Elementes drei

*) Es handelt sich hier nur um die für organische Chemie wichtigen Elemente und es bleiben desshalb die bei verschiedenen Metallen vorkommenden complicirteren Verhältnisse unberücksichtigt.

Atome von *einatomigen* Elementen, um eine Verbindung zu bilden, z. B.:

$$NH_3 \qquad PCl_3 \qquad SbAg_3.$$

191. Diese *einfachsten Combinationen der Elemente untereinander* erzeugen die *einfachst zusammengesetzten chemischen Verbindungen*, die man also wieder in drei Gruppen eintheilen kann, welche man durch:

$$\mathrm{I} + \mathrm{I} \qquad \mathrm{II} + 2\mathrm{I} \qquad \mathrm{III} + 3\mathrm{I}$$

bezeichnen könnte, worin die römischen Ziffern die *Basicität* der Atome, die arabischen die *Anzahl* der Atome ausdrücken. Statt indess diese Gruppen von Verbindungen in so allgemeiner Weise durch die Zahlenverhältnisse der sie zusammensetzenden Atome auszudrücken, zieht man es meistens vor, aus jeder Gruppe einen Körper auszuwählen, den man als *Repräsentant* aller der Körper betrachtet, die derselben Gruppe zugehören. Man wählt dazu den Wasserstoff, das Wasser und das Ammoniak:

$$HH \qquad \Theta H_2 \qquad NH_3$$

und bezeichnet diese Körper als *Typen oder Haupttypen*.

Wenn wir also einen Körper dem Typus Wasser zuzählen, so heisst dies nichts anderes als: seinem ganzen Verhalten nach muss er betrachtet werden als eine Verbindung eines zweiatomigen Elementes mit zwei einatomigen Elementen (oder Radicalen).

192. In diesen Haupttypen ist jedes Element der Repräsentant zunächst aller andern Elemente, die derselben Gruppe zugehören.

Man kann also alle Verbindungen, die derselben Gruppe zugehören, mit der als Repräsentant ausgewählten, dem s. g. Typus vergleichen, indem man z. B. sagt: das Kalihydrat ($KH\Theta$) gehört dem Typus Wasser zu, es kann betrachtet werden als $H_2\Theta$, worin 1 Atom Wasserstoff vertreten ist durch 1 Atom Kalium; oder: die Salzsäure gehört dem Typus Wasserstoff zu, sie ist H_2, in welchem 1 Atom H ersetzt ist durch 1 Atom Cl; der Schwefelwasserstoff ist Wasser, in welchem 1 Atom Θ vertreten ist durch 1 Atom Ꞩ.

193. Complicirter zusammengesetzte Körper können ebenfalls mit diesen einfachsten Verbindungen verglichen werden, indem man von dem *Zusammengesetztsein gewisser Atomgruppen* absieht und diese, bei der gerade anzustellenden Betrachtung als den Elementen analoge Gruppen, als s. g. Radicale betrachtet.

Man kann also sagen: die Cyanwasserstoffsäure ($= \mathrm{Ɵ}NH$) gehört dem Typus Wasserstoff zu; sie kann betrachtet werden als Wasserstoff, in welchem 1 Atom H ersetzt ist durch das zusammengesetzte (aus Kohlenstoff und Stickstoff bestehende) Radical Cyan ($= \mathrm{Ɵ}N$). Ebenso kann man den Alkohol mit dem Wasser oder mit dem Kalihydrat u. s. w. vergleichen; man kann sagen, der Alkohol ($= \mathrm{Ɵ}_2H_6\Theta$) gehört dem Typus $H_2\Theta$ zu, er ist Wasser, in welchem 1 Atom H vertreten ist durch das zusammengesetzte Radical Aethyl ($= \mathrm{Ɵ}_2H_5$), oder: er ist Kalihydrat ($KH\Theta_2$), dessen Kalium durch das Radical Aethyl ersetzt ist.

Wenn man so zusammengesetztere Verbindungen, indem man von dem Zusammengesetztsein der Radicale absieht, mit den einfachen Verbindungen vergleicht, also auf die drei Haupttypen zurückführt, so ist in diesen Haupttypen jedes Element der Repräsentant nicht nur aller andern Elemente, die derselben Gruppe zugehören, sondern auch aller Radicale, die dieselbe Basicität besitzen.

Da bei solcher Ausdehnung der typischen Betrachtung eine sehr 194.
grosse Anzahl von Verbindungen demselben Typus zugezählt werden kann, ist es für viele Betrachtungen zweckmässig, innerhalb der drei Hauptgruppen (Haupttypen) wieder Unterabtheilungen zu machen, also Nebentypen anzunehmen. Man rechnet z. B. alle die Verbindungen, die dem Hauptypus Wasser ($H_2\Theta$) zugehören, aber statt des Sauerstoffs Schwefel enthalten, zu dem Nebentypus Schwefelwasserstoff (H_2S).

Man sagt also z. B., das Schwefelwasserstoff-Schwefelkalium (KHS) gehört dem Typus Schwefelwasserstoff zu, es kann betrachtet werden als H_2S, in welchem 1 Atom H ersetzt ist durch 1 Atom K; man rechnet ebenso das Mercaptan dem Typus H_2S zu, indem man es als H_2S betrachtet, in welchem 1 Atom H durch das Radical: Aethyl (Θ_2H_5) vertreten ist. Der Nebentypus Schwefelwasserstoff wird dabei gewissermassen als eigenthümliche (schwefelhaltige) Modification des Haupttypus Wasser angesehen, welcher seinerseits wieder nichts anderes ist als ein conventionell gewählter Repräsentant aller der Körper, die nach der allgemeinen Formel II + 2 I zusammengesetzt sind.

Man nimmt z. B. die folgenden Nebentypen an:

Haupttypus:	HH	$H_2\Theta$	H_3N
Nebentypen:	HCl	H_2S	H_3P
	HBr	H_2Se	H_3As
	HJ	etc.	etc.
	etc.		

Man sieht nun leicht, dass mehre Molecüle der Typen vereinigt wer- 195.
den können, wenn an die Stelle von mehreren Wasserstoffatomen, (die dabei selbst nur als Repräsentant aller einatomigen Elemente betrachtet werden,) ein Atom eines mehratomigen Elementes tritt.

So kann z. B. der dreiatomige Phosphor drei Molecüle Wasser und ebenso drei Molecüle Salzsäure zu einem untheilbaren Molecül zusammenhalten. Im ersteren Fall entsteht die phosphorige Säure, welche betrachtet werden kann als 3 Molecüle des Typus $H_2\Theta$, welche durch Eintritt von ein Atom Phosphor an die Stelle von drei Atomen Wasserstoff zusammengehalten werden:

Typus.	Phosphorige Säure.
$3\,H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P} \\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

im letzteren Fall entsteht das Phosphorchlorür, welches als eine Vereinigung

von drei Molecülen HCl betrachtet werden kann, in denen die 3 Atome H durch ein Atom P ersetzt sind:

Typus.	Phosphorchlorür.
3 HCl	$\overset{\prime\prime\prime}{P}Cl_3$.

Diese letztere Verbindung kann indessen auch als dem dritten Typus: III + 3 I oder NH_3 zugehörig betrachtet werden, als NH_3, dessen N durch P und dessen 3 H durch 3 Cl ersetzt sind.

Ganz in derselben Weise kann das NH_3 selbst, also der dritte Haupttypus zurückgeführt werden auf den Typus: H_2; man kann es betrachten als 3 H_2, die durch Eintritt des dreiatomigen Phosphors zu einem Molecül zusammengehalten sind; ebenso kann man das Wasser, also den zweiten Haupttypus betrachten als 2 Mol. H_2, in welchem 2 Atome H durch das zweiatomige Element Θ ersetzt sind.

Man sieht, die verschiedenen Typen können alle auf einen, auf den Wasserstoff, der dabei selbst nur als Repräsentant der kleinsten Moleculargrösse als Einheit des Molecüls betrachtet wird, zurückgeführt werden. Mit andern Worten: alle chemischen Verbindungen können betrachtet werden als eine Anzahl ideeller Wasserstoffmolecüle, die durch Eintritt eines oder mehrerer mehratomigen Elemente oder Radicale zu grösseren Gruppen zusammengehalten werden.

196. Das Zurückführen der typischen Betrachtungsweise bis zu dieser letzten Consequenz zeigt deutlich, dass die ganze Anschauung nichts weiter ist als ein Vergleichen der verschiedenen Verbindungen in Bezug auf ihre Zusammensetzung; nicht etwa eine wirkliche Theorie, welche uns die Zusammensetzung selbst kennen lehrt. Die verschiedenen Typen sind also nicht etwa durch völlig verschiedene Constitution scharf getrennte Klassen von Verbindungen, es sind vielmehr bewegliche Gruppen, in die man immer die Verbindungen zusammenstellt, welche den Eigenschaften nach, die man gerade besonders hervorheben will, eine gewisse Analogie zeigen.

197. Zusammengesetzte Atomgruppen, welche, wie früher schon erwähnt wurde und später ausführlicher gezeigt werden soll, häufig eine den Elementen ähnliche Rolle spielen, oder wie man sich ausdrückt als zusammengesetzte Radicale erscheinen, — d. h. so lange man von ihrem Zusammengesetztsein absieht, mit Elementen verglichen werden können — zeigen in Basicität genau dieselben Beziehungen wie die Elemente oder einfachen Radicale. Sie sind, wie diese:

einatomig, d. h. äquivalent 1 Atom H oder 1 chem. Einheit.
zweiatomig „ „ 2 „ „ „ 2 „ „
dreiatomig „ „ 3 „ „ „ 3 „ „

Die complicirter zusammengesetzten Verbindungen lassen sich dem- 198.
nach (§. 193) denselben Gruppen einordnen und auf dieselben Typen beziehen, wenn man annimmt, dass ein zusammengesetztes Radical die ihm äquivalente Menge von Atomen der Elemente in den einfachsten Verbindungen ersetzt.

So kann die Salpetersäure z. B. betrachtet werden als $H_2\Theta$, in welchem 1 Atom H vertreten ist durch das einatomige Radical $N\Theta_2$; die salpetrige Säure ist dann der diesem abgeleiteten Wasser entsprechende Wasserstoff, sie erscheint als 1 Molecül H_2, in welchem 1 Atom H durch das ihm äquivalente Radical $N\Theta_2$ ersetzt ist.

Typus.	Salpetersäure.	Typus.	Salpetrige Säure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}$

In ähnlicher Weise kann das Schwefelsäurehydrat betrachtet werden als 2 Molecüle $H_2\Theta$, die durch Eintritt des zweiatomigen Radicals Sulfuryl $= S\Theta_2$ an die Stelle von 2 Atomen H, die den zwei verschiedenen Wassermolecülen angehörten, zu einem chemisch untheilbaren Ganzen, zu einem Molecül zusammengehalten werden. Die Chlorschwefelsäure (Sulfurylchlorid) erscheint dann als zwei in derselben Weise, d. h. durch Eintritt des zweiatomigen Radicals $\overset{''}{S\Theta_2}$ *) an die Stelle von 2 Atomen H zusammengehaltene Salzsäuremolecüle.

Typus.	Schwefelsäure.	Typus.	Chlorschwefelsäure.
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\\overset{''}{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\left\{\begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix}\right.$	$\overset{''}{S\Theta_2}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl.\end{matrix}\right.$

Die gewöhnliche (dreibasische) Phosphorsäure erscheint bei ähnlicher Betrachtung als 3 Molecüle Wasser, die durch Eintritt des dreiatomigen Radicals Phosphoryl $= \overset{'''}{P\Theta}$ an die Stelle von drei Atomen H zu einem Molecül vereinigt sind; während das Phosphoroxychlorid die dem Typus 3 HCl zugehörige Verbindung desselben Radicals ist, d. h. als drei durch Eintritt des dreiatomigen Radicals zusammengehaltene Salzsäuremolecüle betrachtet werden kann.

Typus.	Phosphorsäure.	Typus.	Phosphoroxychlorid.
$\left.\begin{matrix}H_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P\Theta}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	3 HCl	$\overset{'''}{P\Theta}\,.\,Cl_3.$

Dieselben Betrachtungen, welche §. 195 über die Beziehungen der 199.
drei Haupttypen untereinander angestellt wurden, können jetzt wiederholt

*) Um die Basicität der Radicale in der Schreibweise anzudeuten, bezeichnet man sie mit darüber gesetzten Strichen, welche die Anzahl der Wasserstoffatome ausdrücken, denen das Radical äquivalent ist; vgl. §. 156.

werden. Die Chlorschwefelsäure z. B., die man gewöhnlich als dem Typus 2 HCl zugehörig betrachtet, kann ebenso als dem Typus $H_2\Theta$ zugehörig betrachtet werden, in welchem der zweiatomige Sauerstoff durch das zweiatomige Radical $\overset{''}{S\Theta_2}$ und die beiden Wasserstoffatome durch Chlor ersetzt sind. Ebenso kann man das Phosphoroxychlorid, statt dass man es auf 3 HCl bezieht, vergleichen mit dem Ammoniak NH_3; man kann sagen, es gehöre dem Typus NH_3 zu und es seien die 3 Atome H durch drei Atome Cl, der N aber durch die ihm äquivalente, d. h. ebenfalls dreiatomige Gruppe $\overset{'''}{P\Theta}$ ersetzt. Diese verschiedenen Betrachtungen für eine und dieselben Substanz sind indessen im Grund genommen identisch, weil (nach §. 195) das $H_2\Theta$ und das NH_3 selbst auf den Typus H_2 bezogen werden können und weil die beiden Typen $H_2\Theta$ und NH_3 nichts weiter bedeuten als: durch Eintritt mehratomiger Elemente vereinigte Wasserstoffmolecüle oder, allgemeiner ausgedrückt, zu einem untheilbaren Molecül vereinigte chemische Einheiten.

200. Die Grundidee dieser Ansicht — der Theorie der mehratomigen Radicale — ist also, dass durch Eintritt mehratomiger Radicale, mögen diese nun einfach (Elemente) oder zusammengesetzt sein, eine grössere Anzahl vorher getrennter Molecüle zu einem jetzt untheilbaren Molecül vereinigt werden können.

201. Es ist nun einleuchtend, dass mehratomige Radicale ebensogut, wie sie die Vereinigung von zwei gleichartigen und demselben Typus zugehörigen Molecülen veranlassen, so auch zwei Molecüle zusammenhalten können, welche verschiedenen Typen angehören.

Das von Berthelot dargestellte Epichlorhydrin erscheint z. B. als eine Vereinigung von einem Molecül $H_2\Theta$ und einem Molecül HCl, die durch Eintritt des dreiatomigen Radicals C_3H_5 an die Stelle der drei Atome H zusammengehalten werden.

Typus.	Epichlorhydrin.
$\begin{array}{l} HCl \\ \overline{\quad} \\ \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta \end{array}$	$\overset{'''}{C_3H_5}\left\{\begin{array}{l}Cl\\ \Theta.\end{array}\right.$

Ebenso kann das s. g. Chlorschwefelsäurehydrat betrachtet werden als 1 Mol. $H_2\Theta$ + 1 Mol. HCl, die durch Eintritt des zweiatomigen Radicals an die Stelle von 2, den beiden Molecülen angehörenden, Atomen H vereinigt sind.

Typus.	Chlorschwefelsäurehydrat.
$\left\{\begin{array}{l} HCl \\ \overline{\quad} \\ \left.\begin{array}{l}H\\H\end{array}\right\}\Theta \end{array}\right.$	$\begin{array}{l}\overset{''}{S\Theta_2}\\ H\end{array}\left\{\begin{array}{l}Cl\\ \Theta.\end{array}\right.$

In ähnlicher Weise können die von Berthelot aus dem Glycerin dargestellten Verbindungen: das Monochlorhydrin und das Dichlorhydrin, betrachtet werden als $1\,HCl + 2\,H_2\Theta$ und $2\,HCl + 1\,H_2\Theta$, die durch Eintritt des dreiatomigen Radicals $\bar{C}_3H_5$ an die Stelle von 3 Atomen H vereinigt sind:

Typus.	Monochlorhydrin.	Typus.	Dichlorhydrin.
$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta \\ — \\ HCl \\ — \\ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta \end{array}\right.$	$\begin{array}{r}H\\ \overset{'''}{\bar{C}_3H_5}\\ H\end{array}\left\{\begin{array}{l}\Theta\\ Cl\\ \Theta\end{array}\right.$	$\left\{\begin{array}{l} HCl \\ — \\ HCl \\ — \\ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta \end{array}\right.$	$\begin{array}{r}\overset{'''}{\bar{C}_3H_5}\\ \\ H\end{array}\left\{\begin{array}{l}Cl\\ Cl\\ \Theta,\end{array}\right.$

während das Trichlorhydrin und das Glycerin selbst als die dem Typus $3\,HCl$ und $3\,H_2\Theta$ zugehörigen (also dem Phosphoroxychlorid und der Phorphorsäure vollständig entsprechenden) Verbindungen desselben Radicals betrachtet werden:

Typus.	Trichlorhydrin.	Typus.	Glycerin.
$\left\{\begin{array}{l}HCl\\ HCl\\ HCl\end{array}\right.$	$\overset{'''}{\bar{C}_3H_5}\left\{\begin{array}{l}Cl\\ Cl\\ Cl\end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{l}H_3\\ H_3\end{array}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{array}{l}\overset{'''}{\bar{C}_3H_5}\\ H_3\end{array}\right\}\Theta_3.$

Die unterschweflige Säure kann nach Odling's Vorschlag betrachtet werden als eine Vereinigung von $H_2\Theta$ mit $H_2\bar{S}$:

Typus.	Unterschweflige Säure.
$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta \\ — \\ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\bar{S} \end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{\bar{S}\Theta_2}\end{array}\right\}\Theta$ $\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\bar{S}\Theta_2}\\ H\end{array}\right\}\bar{S}.$

Die schweflige Säure (als Hydrat betrachtet) erscheint, wenn man in ihr dasselbe Radical annehmen will, wie in der Schwefelsäure, als dem Typus $H_2\Theta + H_2$ zugehörig:

Typus.	Schweflige Säure.
$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta \\ — \\ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\} \end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{\bar{S}\Theta_2}\end{array}\right\}\Theta.$ H

Auch die s. g. Aminsäuren finden ihre einfachste Deutung, wenn man sie auffasst als eine Vereinigung zweier Molecüle: $H_2\Theta + NH_3$, die durch Eintritt eines zweiatomigen Radicals vereinigt werden, z. B.:

Typus.	Sulfaminsäure.	Carbaminsäure.	Oxaminsäure.
$\left\{\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l}H\\ H\\ H\end{array}\right\}N \\ — \\ \left.\begin{array}{l}H\\ H\end{array}\right\}\Theta \end{array}\right.$	$\left.\begin{array}{l}H\\ H\\ \overset{''}{\bar{S}\Theta_2}\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\bar{S}\Theta_2}\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{l}H\\ H\\ \overset{''}{\bar{C}\Theta}\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\bar{C}\Theta}\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{l}H\\ H\\ \overset{''}{\bar{C}_2\Theta_2}\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\bar{C}_2\Theta_2}\\ H\end{array}\right\}\Theta.$

202. Man kann die eine Art von Verbindungen, die nämlich, bei welchen gleichartige Molecüle durch mehratomige Radicale vereinigt sind, multiple Typen oder Polymertypen; die andern, bei welchen die zusammengehaltenen Molecüle verschiedenen Typen zugehören: intermediäre oder gemischte Typen nennen.

203. Um diese Betrachtungsweise vollständig klar zu machen, ist es nöthig, an einzelnen Beispielen die durch mehratomige Radicale möglichen Combinationen zusammenzufassen.

Ein einatomiges Radical kann nie eine Vereinigung mehrer Molecüle veranlassen.

Ein zweiatomiges Radical kann, indem es an die Stelle von zwei einatomigen, resp. von 2 At. H tritt, eine Vereinigung von 2 Molecülen veranlassen, die entweder gleichartig oder verschieden sind, z. B.:

Chlorschwefelsäure.	Schwefelsäurehydrat.	Carbamid (Harnstoff).
$\overset{''}{S\Theta_2}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{S\Theta_2}\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\H\\ \overset{''}{C\Theta}\\H\\H\end{matrix}\begin{matrix}N\\ \\ N\end{matrix}$

Chlorschwefelsäurehydrat.	Carbaminsäure.
$\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta_2}\\H\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl\\ \Theta\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}H\\H\\ \overset{''}{C\Theta}\\H\end{matrix}\begin{matrix}N\\ \\ \Theta.\end{matrix}$

Ein zweiatomiges Radical kann aber auch zwei Atome H in einem Molecül ersetzen *), z. B.:

Typus.	Schwefelsäure-anhydrid.	Kohlensäure.	Carbimid (Cyansäure.)
$H_2\Theta$	$\overset{''}{S\Theta_2}.\Theta$	$\overset{''}{C\Theta}.\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\H\end{matrix}\right\}N.$

Ein dreiatomiges Radical kann drei Molecüle der Typen vereinigen:

Phosphorsäure.	Glycerin.	Trichlorhydrin.	Chloroform.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P\Theta}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{C_3H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	$\overset{'''}{C_3H_5}.Cl_3$	$\overset{'''}{CH}.Cl_3.$

Diese drei Molecüle sind entweder gleichartig, oder wie bei den früher §. 000 betrachteten Chlorhydrinen ungleichartig. —

Ein dreiatomiges Radical kann ebenso drei Atome H ersetzen, welche zwei Molecülen angehören, z. B.:

*) Der freie Sauerstoff muss in derselben Weise aufgefasst werden; er ist $\Theta.\Theta$.

Typus.	Metaphosphorsäure.	Typus.	Acediamin.
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \text{---}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \text{---}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2H_3}\\H_3\end{matrix}\right\}N_2.$

Ein dreiatomiges Radical kann endlich, natürlich nur beim Typus NH_3, drei Atome H ersetzen, die einem Molecül angehören, z. B.:

Typus.	Acetonitril.	Blausäure.
H_3N	$\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2H_3}.N$	$\overset{\prime\prime\prime}{\Theta H}.N.$

Die Anzahl der möglichen Verbindungen wird nun dadurch noch vermehrt, dass mehratomige Radicale, wenn sie mehrmals in die Typen eintreten, eine grössere Anzahl von Molecülen zu vereinigen im Stande sind. 204.

So können z. B. das Nordhäuser Vitriolöl und das ihm entsprechende von Jacquelin dargestellte Kalisalz betrachtet werden als 3 Mol. $H_2\Theta$, die durch Eintritt von 2 Atomen des Radicals Sulfuryl $= \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}$ zusammengehalten sind:

Typus.	Nordhäuser Vitriolöl.	Jacquelin's Kalisalz.
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \text{---}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \text{---}\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ H\end{matrix}\;\begin{matrix}\}\Theta\\ \}\Theta\\ \}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}K\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ K\end{matrix}\;\begin{matrix}\}\Theta\\ \}\Theta\\ \}\Theta.\end{matrix}$

Ebenso kann nach Odling's Vorschlag die Pyrophosphorsäure betrachtet werden als 5 Molecüle $H_2\Theta$, die durch Eintritt von 2 mal dem Radical $P\Theta$ (Radical der gewöhnlichen Phosphorsäure) vereinigt sind.

Typus.	Pyrophosphorsäure.
$\left.\begin{matrix}H_5\\H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5$ oder $\left.\begin{matrix}H_6\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}\\ \overset{\prime\prime\prime}{P\Theta}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_5.$

Ebenso wie durch mehrmaligen Eintritt desselben zweiatomigen Radicals, so können auch durch gleichzeitigen Eintritt mehrer verschiedener zweiatomigen Radicale eine grössere Anzahl von Molecülen der Typen vereinigt werden. 205.

So erscheint z. B. die Sulfosalicylsäure dem Nordhäuser Vitriolöl völlig analog. Beide können dem Typus $3H_2\Theta$ zugezählt werden.

Typus.	Nordhäuser Vitriolöl.	Sulfosalicylsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\begin{array}{ll} H & \\ & \}\Theta \\ \overset{''}{S\Theta_2} & \\ & \}\Theta \\ \overset{''}{S\Theta_2} & \\ & \}\Theta \\ H & \end{array}$	$\begin{array}{ll} H & \\ & \}\Theta \\ C_7\overset{''}{H_4}\Theta & \\ & \}\Theta \\ \overset{''}{S\Theta_2} & \\ & \}\Theta. \\ H & \end{array}$

Das Nordhäuser Vitriolöl enthält zweimal das Radical: Sulfuryl = $S\Theta_2$ an der Stelle von je 2 Atomen Wasserstoff; die Sulfosalicylsäure enthält dieses Radical $S\Theta_2$ nur einmal, dagegen sind zwei andere Wasserstoffatome durch das Radical Salicyl (= $C_7\overset{''}{H_4}\Theta$) vertreten *).

Eigenschaften der chemischen Verbindungen.

206. Die Eigenschaften der chemischen Verbindungen sind der Natur der Sache nach zunächst bedingt durch die Natur der sie zusammensetzenden Atome. Man wird also einerseits die Gruppeneigenschaften der Elemente, andererseits aber auch ihre individuellen Eigenschaften in den Verbindungen wiederfinden.

Die Gruppeneigenschaften der Elemente (also wesentlich ihre Basicität) veranlassen die typischen Eigenschaften der Verbindungen, d. h. die Eigenschaften, welche allen Verbindungen desselben Typus gemein sind.

207. So ist es z. B. eine typische Eigenschaft aller der Körper, die dem einfachen Wassertyp zugehören, dass sie zwei Atome eines einatomigen Elementes oder Radicales enthalten, die bei Metamorphosen gegen andere ausgewechselt werden können. Ist von den beiden Wasserstoffatomen des Wassers das eine schon durch ein Radical (gleichgültig ob einfach oder zusammengesetzt) vertreten, so entstehen Substanzen, welche die eine Eigenschaft gemeinsam haben, dass sie ein Atom Wasserstoff enthalten, welcher mit Leichtigkeit gegen Radicale ausgetauscht wird, z. B.:

Kalihydrat.	Alkohol.	Essigsäure.	Salpetersäure.
$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

In ähnlicher Weise haben alle Verbindungen, die sich von dem Typus: $2H_2\Theta$ herleiten, in welchem 2 Atome H durch ein zweiatomiges Radical ersetzt sind, die eine Eigenschaft gemeinsam, dass in ihnen noch zwei Wasserstoffatome enthalten sind, welche mit Leichtigkeit durch zwei einatomige Radicale vertreten werden können, z. B.:

Quecksilberoxydhydrat **).	Glycol.	Glycolsäure.	Oxalsäure.	Schwefelsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Hg}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_2\Theta}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2\Theta_2}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta_2}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

*) In ähnlicher Weise können noch andere der s. g. „gepaarten Verbindungen" aufgefasst werden. Vgl. diese §. 000. —

**) $Hg = 200$ wenn $H = 1$ und $\Theta = 16$.

Alle die Verbindungen endlich, welche dem Typus $3\,H_2\Theta$ zugehören, in welchem 3 Atome H durch ein dreiatomiges Radical vertreten sind, haben die eine gemeinsame und charakteristische Eigenschaft, dass sie noch 3 durch Radicale vertretbare Wasserstoffatome enthalten, z. B.:

Wismuthoxyd-hydrat.	Eisenoxyd-hydrat.	Glycerin.	Glycerinsäure.	Phosphorsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bi}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Fe_2}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_3\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P\Theta_2}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Es ist weiter eine typische Eigenschaft aller dem Wassertyp zuge- 208.
hörigen Substanzen, dass bei geeigneten Reactionen aller dem Typus Wasser zugehörige Sauerstoff gegen Chlor ausgetauscht werden kann und dass dabei, der einatomigen Natur des Chlors wegen, eine Spaltung eintritt, indem aus 1 Molecül $H_2\Theta$ zwei Molecüle des Typus HCl entstehen. Lässt man z. B. auf irgend einen Körper des Typus $H_2\Theta$ Phosphorsuperchlorid einwirken, so findet eine solche Reaction statt, der typische Sauerstoff wird durch Chlor ersetzt, während andrerseits Phosphoroxychlorid entsteht, z. B.:

Wasser	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	gibt	$\dfrac{HCl}{HCl}$
Alkohol	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	"	$\dfrac{\Theta_2H_5 . Cl}{H\ \ Cl}$
Aether	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	"	$\dfrac{\Theta_2H_5 . Cl}{\Theta_2H_5 . Cl}$
Essigsäureäther	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	"	$\dfrac{\Theta_2H_3\Theta . Cl}{\Theta_2H_5\ \ . Cl}$
Essigsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	"	$\dfrac{\Theta_2H_3\Theta . Cl}{H . Cl}$
Wasserfreie Essigsäure . .	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	"	$\dfrac{\Theta_2H_3\Theta . Cl}{\Theta_2H_3\Theta . Cl.}$

Diese Reaction ist allen Verbindungen des Wassertyps eigen, sie findet sich auch bei den dem Nebentyp H_2S zugehörigen Substanzen, die also aus den entsprechenden Verbindungen des Typus $H_2\Theta$ durch Eintritt von S an die Stelle von Θ erzeugt werden, z. B.:

Schwefelwasserstoff .	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}S$	gibt	$\dfrac{HCl}{HCl}$
Thiacetsäure . . .	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}S$	"	$\dfrac{\Theta_2H_3\Theta . Cl}{H . Cl.}$

In ähnlicher Weise ist es eine charakteristische Reaction aller Körper, die dem Typus HCl zugehören — es ist eine typische Eigenschaft dieser Körper — dass sie leicht doppelte Zersetzung zeigen, bei welchen der mit dem Chlor verbundene Theil (also die den H der HCl ersetzende Gruppe) gegen ein Atom Metall ausgetauscht wird.

Ebenso ist es eine typische Eigenschaft aller der Körper, die dem Typus NH_3 zugehören, dass sie, ähnlich wie das Ammoniak selbst, sich

mit Salzsäure oder einem andern demselben Typus zugehörigen Körper verbinden und so dem Salmiak correspondirende Verbindungen erzeugen.

209. Bei solcher Gemeinsamkeit der **typischen Eigenschaften** zeigen aber die demselben Typus zugehörigen Substanzen doch **wesentliche Verschiedenheiten**, die durch die **individuelle** Natur der in ihnen enthaltenen Elemente (oder Radicale) veranlasst sind.

Die oben erwähnten Schwefelverbindungen unterscheiden sich z. B. beträchtlich von den correspondirenden Sauerstoffverbindungen; die dem Nebentypus H_2S zugehörenden Substanzen also von den dem Haupttyp $H_2\Theta$ zugehörenden Körpern. In allen ist zwar 1 Atom H durch Metalle vertretbar; aber, alles Uebrige gleich angenommen, zeigen die Schwefelverbindungen stets grössere Neigung, den H gegen Metalle auszutauschen wie die Sauerstoffverbindungen. Der Schwefelwasserstoff selbst zeigt weit mehr die Eigenschaften einer Säure wie das Wasser und dies wiederholt sich in allen von den beiden Körpern sich herleitenden Verbindungen. Das Mercaptan $= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\} S$ bildet z. B. mit vielen Metalloxyden direct salzartige Verbindungen, während in der entsprechenden Sauerstoffverbindung, dem Alkohol $= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$ nur bei Einwirkung der Alkalimetalle direct vertretbar ist. Ebenso ist die Thiacetsäure $= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\} S$ eine stärkere Säure wie die Essigsäure $= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$; sie zersetzt das essigsaure Bleioxyd unter Bildung von thiacetsaurem Bleioxyd.

Eine solche Verschiedenheit in der Natur correspondirender Verbindungen, die sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass die einen Sauerstoff, die andern Schwefel enthalten, ist offenbar durch die Verschiedenheit der individuellen Eigenschaften der sonst so ähnlichen Elemente: Sauerstoff und Schwefel veranlasst.

Dasselbe findet sich bei den dem Ammoniaktypus zugehörenden Substanzen. Während das NH_3 selbst stark basische Eigenschaften hat und sich mit Leichtigkeit mit Wasserstoffsäuren verbindet, gibt der PH_3 nur mit Jodwasserstoffsäure eine bestimmte Verbindung, das AsH_3 endlich hat so schwach basische Eigenschaften, dass man von ihm bestimmte salzartige Verbindungen bis jetzt nicht erhalten konnte.

210. Dass die **individuellen** Eigenschaften der Elemente sich in den Verbindungen wiederfinden, zeigt sich am deutlichsten, wenn man diejenigen demselben Typus zugehörenden Verbindungen vergleicht, in welchen die einzelnen Elemente in ihren individuellen Eigenschaften grosse Verschiedenheit zeigen. Aus dem indifferenten Wasserstoff (H_2) wird z. B. durch Eintritt von 1 At. Cl an die Stelle von 1 At. H die Salzsäure.

Ebenso entsteht aus dem Wasser, wenn an die Stelle von 1 At. H, 1 At. Cl tritt, die unterchlorige Säure. Umgekehrt zeigt das demselben Typus zugehörige Kalihydrat die Eigenschaften einer Base, d. h. es tauscht den noch vertretbaren Wasserstoff mit besonderer Vorliebe gegen chlorähnliche (saure) Elemente oder Radicale aus. Die Atomgruppe $N\Theta_2$ steht in ihren Eigenschaften dem Chlor nahe, sie ändert durch Eintritt an die Stelle von H die Natur der Verbindungen in ähnlicher Weise um wie dieses. Die dem Typus H_2 zugehörende Verbindung dieses Radicals (die salpetrige Säure) ist ebenso wie die dem Typus $H_2\Theta$ zugehörende Verbindung desselben Radicals (die Salpetersäure) eine Säure; beide tauschen 1 At. H mit besonderer Leichtigkeit gegen Metalle aus *).

Dieser Einfluss der individuellen Eigenschaften der Elemente 211.
(oder Radicale) auf die Eigenschaften der Verbindung zeigt sich auch dann noch, wenn, wie dies bei den sogenannten Substitutionsproducten der Fall ist, die Vertretung innerhalb des bei vielen Zersetzungen unverändert bleibenden Restes, also innerhalb des Radicales stattfindet. Dabei ist indess der Einfluss weit weniger hervortretend, weil, der Anzahl und der Stellung der Atome wegen, die Veränderung der einzelnen Atome eine verhältnissmässig untergeordnete Rolle spielt.

Aus der Carbolsäure $= \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, bei welcher die Eigenschaften der Säure nur schwach ausgeprägt sind, entstehen z. B. durch Eintritt von Chlor oder durch Eintritt der chlorähnlichen Gruppe $N\Theta_2$ Körper, die den Wasserstoff mit weit grösserer Leichtigkeit gegen Metalle austauschen, so dass die Trinitrocarbolsäure (oder Pikrinsäure) z. B. $= \left.\begin{matrix}\Theta_6H_2(N\Theta_2)_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ eine starke Säure ist.

Gerade so, wie in diesen Fällen durch Eintritt eines sauren (chlorähnlichen) Elementes oder Radicals die saure Natur einer Verbindung erhöht wird, so wird durch Eintritt desselben Elementes oder Radicals

*) Wenn man die dem Typus H_2 und dem Typus $H_2\Theta$ zugehörenden Verbindungen in Reihen ordnet, in welchen die Verbindungen des Chlors am einen, die des Kaliums am andern Ende stehen und die übrigen nach der grösseren oder geringeren Aehnlichkeit mit einem der beiden eingeordnet sind, so findet man, dass die Endglieder und die ihnen nahestehenden Substanzen in ihren Eigenschaften förmlich contrastiren, dass die Verbindungen des Chlorendes z. B. den H besonders leicht gegen Metalle oder metallähnliche Radicale, die Verbindungen des Kaliumendes dagegen den H besonders leicht gegen chlorähnliche Elemente oder Radicale austauschen; man unterscheidet daher beide als Säuren und Basen. Die in der Mitte der Reihen stehenden Substanzen zeigen alle Arten von Uebergängen, sie können weder bestimmt für Säuren noch für Basen gehalten werden. Man überzeugt sich so, dass „Säure" und „Basis" in keiner Weise scharf zu trennende Begriffe sind.

in **b a s i s c h e** Körper die **b a s i s c h e** Natur dieses **v e r m i n d e r t.** Aus dem Anilin $= \left.\begin{array}{r}\Theta_6H_5\\ H\\ H\end{array}\right\}N$, einem Körper, der dem Typus Ammoniak zugehört und der wie dieses sich mit Leichtigkeit mit Salzsäure zu einer salzartigen Verbindung vereinigt, können drei chlorhaltige Substitutionsproducte abgeleitet werden:

Anilin.	Chloranilin.	Dichloranilin.	Trichloranilin.
$\left.\begin{array}{r}\Theta_6H_5\\ H\\ H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_6H_4Cl\\ H\\ H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_6H_3Cl_2\\ H\\ H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_6H_2Cl_3\\ H\\ H\end{array}\right\}N.$

Das Chloranilin und das Dichloranilin verbinden sich noch wie das Anilin selbst mit Salzsäure, aber sie sind schon schwächere Basen wie dieses; das Trichloranilin endlich hat völlig die Eigenschaft verloren mit Salzsäure sich zu verbinden, obgleich es offenbar noch demselben Typus zugehört wie die andern. Man sieht also, dass der Einfluss, den die individuelle Natur der Elemente ausübt, sogar bei Substitutionsproducten so weit gehen kann, dass die Verbindung die am meisten characteristischen Eigenschaften der Substanz, aus welcher sie erhalten wurde, verliert. —

212. Eine ähnliche Verschiedenheit zeigt sich zwischen dem Alkohol und der Essigsäure, zwischen dem Aethylamin und dem Acetamid etc. Während der Alkohol, obgleich er 1 At. H gegen Metalle auszutauschen im Stande ist, doch, weil dieser Austausch verhältnissmässig schwierig erfolgt, nicht eigentlich eine **S ä u r e** genannt werden kann, ist die Essigsäure eine entschiedene Säure. Beide Körper gehören dem Typus $H_2\Theta$ zu:

Typus.	Alkohol.	Essigsäure.
$\left.\begin{array}{r}H\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta.$

Die Verschiedenheit ist offenbar veranlasst durch die Natur der Radicale, die den Wasserstoff des Typus ersetzen.

Vergleicht man die dem Ammoniaktypus zugehörenden Verbindungen derselben Radicale:

Typus.	Aethylamin.	Acetamid.
$\left.\begin{array}{r}H\\ H\\ H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{array}\right\}N,$

so zeigt sich derselbe Einfluss. Der Eintritt von $\Theta_2H_3\Theta$ an die Stelle von Θ_2H_5, welches vorher die **s a u r e n** Eigenschaften der Verbindung **e r h ö h t** hatte, **v e r m i n d e r t** jetzt die **b a s i s c h e n.** Während das Aethylamin sich dem Ammoniak höchst ähnlich verhält und mit Leichtigkeit salzartige Verbindungen erzeugt, entstehen solche Verbindungen bei dem Acetamid so schwer, dass man ihre Existenz bis auf die allerneueste Zeit übersehen hat. Während das Aethylamin weder bei Einwirkung von Metalloxyden noch von Metallen Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen

im Stande ist, kann im Acetamid ein At. H, wie Strecker gefunden hat, mit Leichtigkeit durch Metalle ersetzt werden. Obgleich also dem Ammoniaktypus zugehörig, verhält sich das Acetamid wie eine (freilich schwache) Säure, weil durch den Einfluss des in den Typus eingetretenen sauren Radicales die Natur der Verbindung eine wesentliche Veränderung erlitten hat. —

Aehnliche Verschiedenheiten zeigen sich bei den dem Typus HCl zugehörenden Verbindungen derselben Radicale.

Typus.	Aethylchlorid.	Acetylchlorid.
HCl.	$\Theta_2H_5.Cl$	$\Theta_2H_3\Theta.Cl.$

Während das Acetylchlorid mit Oxydhydraten und selbst mit Wasser leicht Zersetzung erleidet und mit Silbersalzen leicht Chlorsilber erzeugt, erfolgen dieselben Zersetzungen bei dem Aethylchlorid bei weitem schwieriger; es wird in der Kälte weder von Wasser noch von Metalloxyden zersetzt, es erleidet selbst durch Silbersalze in der Kälte keine Zersetzung. Bei Anwendung höherer Temperaturen treten dagegen alle diese Zersetzungen ein, so dass das Aethylchlorid alle für den Typus HCl charakteristischen Reactionen zeigt, wenn auch mit weit geringerer Leichtigkeit wie das Acetylchlorid.

Vergleicht man nun die beiden Radicale: Aethyl $= \Theta_2H_5$ und Ace- 213.
tyl $= \Theta_2H_3\Theta$ mit einander, so findet man, dass das letztere aus dem ersteren entstanden gedacht werden kann, indem an die Stelle von 2 At. H die äquivalente Menge, d. h. 1 At. Θ getreten ist. Der Unterschied in der individuellen Natur der beiden Elemente: Θ und H ist offenbar die Ursache der Verschiedenheit der Natur der beiden Radicale, die sich dann auf sonst ähnliche und demselben Typus zugehörige Verbindungen überträgt.

Man sieht also, dass von der Natur dieser in einer Verbindung schon 214.
enthaltenen Radicale und der sie zusammensetzenden Elemente viele Eigenschaften der Verbindung abhängig sind, unter andern auch, ob der noch vertretbare Wasserstoff des Typus mit grösserer Leichtigkeit durch Metalle und metallähnliche Radicale oder durch saure (chlorähnliche) Radicale ersetzt wird.

Der Alkohol z. B. nähert sich in dieser Beziehung den eigentlichen Basen, indem sein typischer Wasserstoff mit grösserer Leichtigkeit durch saure Radicale ersetzt wird; die Essigsäure verhält sich wie eine Säure d. h. ihr noch vertretbarer Wasserstoff wird mit besonderer Leichtigkeit durch Metalle oder metallähnliche Radicale vertreten (§. 212). Dieselbe Beziehung findet zwischen der Carbolsäure und der Pikrinsäure statt (§. 211).

Von besonderem Interesse sind in dieser Beziehung einige Körper, 215.
welche zwei Atome typischen (also leicht durch Radicale vertretbaren) Wasserstoff (§. 207) enthalten, die aber insofern nicht völlig gleich-

werthig sind, als der eine leichter durch saure, der andere leichter durch metallähnliche Radicale vertreten wird. Ein solches Verhalten zeigt z. B. die Glycolsäure, und ebenso die Milchsäure etc.

Glycolsäure. Milchsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Beide enthalten z w e i Atome t y p i s c h e n (d. h. noch vertretbaren) Wasserstoffs. Aber von diesen beiden wird nur der e i n e durch Metalle ersetzt; die beiden Substanzen verhalten sich wie e i n b a s i s c h e Säuren; ihre s. g. neutralen Salze sind:

Glycolsaurer Kalk. Milchsaurer Kalk.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\ H\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Das z w e i t e Wasserstoffatom wird nicht (oder nur sehr schwer) durch Metalle vertreten, es kann dagegen leicht durch saure Radicale, z. B. Benzoyl, ersetzt werden. So entstehen:

Benzoglycolsäure. Benzomilchsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Zwei Säuren, die selbst wieder e i n b a s i s c h e Säuren sind, insofern sie 1 At. H enthalten, welches mit Leichtigkeit durch Metalle ersetzbar ist:

Benzoglycolsaurer Baryt. Benzomilchsaurer Baryt.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Von den beiden Wasserstoffatomen der Glycolsäure (und der Milchsäure) zeigt der eine also dasselbe Verhalten wie der Wasserstoff des Alkohols, der andere dasselbe wie der Wasserstoff der Essigsäure. Die Glycolsäure steht in dieser Beziehung in der Mitte zwischen dem Glycol und der Oxalsäure, von welchen das erstere ein zweisäuriger Alkohol, die letztere eine zweibasische Säure ist:

Glycol. Glycolsäure. Oxalsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_4\\ \Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\ \Theta_7H_5\Theta\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2}\\ Ca\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Vergleicht man die Radicale des Glycols, der Glycolsäure und der Oxalsäure:

$$\overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4} \qquad \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_2\mathrm{H}_2\Theta} \qquad \overset{\prime\prime}{\mathrm{C}_2\Theta_2},$$

so sieht man, dass das letztere sich von dem Radical der Glycolsäure in derselben Weise herleitet, wie dieses vom Radical des Glycols. Der Eintritt von 1 At. Θ an die Stelle von 2 At. H im Radical $\mathrm{C}_2\mathrm{H}_4$ veranlasst also, dass eines von den beiden typischen Wasserstoffatomen mit Leichtigkeit durch Metalle vertreten wird, während das andere noch (wie die beiden Wasserstoffatome des Glycols) durch saure Radicale ersetzbar bleibt. Tritt nochmals 1 At. Θ an die Stelle von 2 At. H des Radicals, so ändert auch das zweite Wasserstoffatom seine Natur, d. h. es wird jetzt (wie das erste) mit Leichtigkeit durch Metalle vertretbar *).

Ein ähnliches Verhalten zeigt auch die aus dem Glycerin sich her- 216.
leitende Glycerinsäure:

Glycerin.	Glycerinsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{C}_3\mathrm{H}_5}\\ \mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{C}_3\mathrm{H}_3\Theta}\\ \mathrm{H}_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$

Obgleich sie der typischen Formel nach eine dreibasische Säure sein sollte, zeigt sie doch nur das Verhalten einer einbasischen Säure. Ihre Salze sind:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{C}_3\mathrm{H}_3\Theta}\\ \mathrm{H}_2\\ \mathrm{M}\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Die zwei weiteren Wasserstoffatome sind offenbar ebenfalls durch Radicale vertretbar; bei ihnen findet aber die Vertretung nicht durch Metalle (basische Radicale) statt, sie werden voraussichtlich mit grösserer Leichtigkeit durch saure Radicale ersetzt werden **).

*) Dies Beispiel zeigt deutlich, dass zwei Atome, die der typischen Auffassung nach eigentlich gleichwerthig sein müssten, dies nicht immer sind. Es wird später, wo von dem Einfluss der relativen Stellung der Atome auf die Natur der Verbindung die Rede ist (§. 293), gezeigt werden, dass dieses gewissermassen unsymmetrische Verhalten der Glycolsäure seine Ursache in der unsymmetrischen Stellung hat, welche die beiden Wasserstoffatome in Bezug auf den Sauerstoff einnehmen.

**) Man wird z. B. eine Dibenzoylglycerinsäure erhalten, welche selbst noch eine einbasische Säure ist.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\mathrm{C}_3\mathrm{H}_3\Theta}\\ (\mathrm{C}_7\mathrm{H}_5\Theta)_2\\ \mathrm{Ca}\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

217. Es ist an sich klar, dass die Verbindungen eine um so grössere Aehnlichkeit zeigen, je ähnlicher die in ihnen enthaltenen Radicale in Natur und in Zusammensetzung sind. Dies tritt besonders deutlich hervor bei ganzen Reihen organischer Verbindungen, deren Radicale dieselben Elemente nur in verschiedenen Verhältnissen enthalten. Betrachtet man z. B. die **homologen** Reihen der Alkohole und der fetten Säuren:

Methylalkohol . . .	$\left.\begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\right\}O$	Ameisensäure . . .	$\left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$
Aethylalkohol . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	Essigsäure	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$
Propylalkohol . . .	$\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$	Propionsäure . . .	$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$
Butylalkohol . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$	Buttersäure . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\H\end{matrix}\right\}O$
u. s. w.		u. s. w.	

so kann man aus der Zusammensetzung schon herleiten, was auch durch Beobachtung bestätigt wird, dass die verschiedenen Glieder einer solchen Reihe untereinander eine grössere Aehnlichkeit zeigen werden, als mit irgend einem Körper der andern Reihe. Bei sehr nahe liegenden, also sehr ähnlich zusammengesetzten Körpern ist die Analogie der Eigenschaften oft so gross, dass nur mit Mühe Reactionen aufgefunden werden können, durch welche die Körper sich von einander unterscheiden lassen.

218. Andererseits kann bei sehr starker Verschiedenheit der Elemente oder Radicale die Verschiedenheit von Verbindungen, die demselben Typus zugehören, so gross werden, dass die Verbindungen kaum mehr die für den Typus charakteristischen Reactionen zeigen, dass sie gewissermassen ihren Typus verläugnen und dass nur mit Mühe eine Analogie des Verhaltens aufgefunden werden kann. Die vorhin erwähnte Verschiedenheit des Trichloranilin's und des Anilin's gehört schon hierher. Am deutlichsten vielleicht tritt solche Verschiedenheit hervor bei dem Ammoniak und dem Phosphorchlorür, welche, obgleich sie demselben Typus zugehören, in ihren Eigenschaften so stark von einander abweichen, dass sie ausser den Verbindungsverhältnissen kaum etwas gemeinsam haben und dass sie kaum eine gemeinschaftliche Reaction zeigen. Indessen geben doch beide, was oben als charakteristisch für den Typus angegeben wurde, direct Verbindungen mit einem Körper des Wasserstofftyps; das NH_3 besonders leicht mit HCl; das PCl_3 besonders leicht mit Cl_2; das Phosphorsuperchlorid und der Salmiak sind offenbar, obgleich in den Eigenschaften kaum ähnlich, correspondirende Verbindungen.

Ammoniak	NH_3	Salmiak	NH_4Cl.
Phosphorchlorür . .	PCl_3	Phosphorsuperchlorid	PCl_4Cl.

Bisweilen hat die Verschiedenheit in der Natur der Bestandtheile einen so grossen Einfluss, dass demselben Typus zugehörende und völlig correspondirende Substanzen, ganz verschiedene und sogar entgegengesetzte Reactionen zeigen. 219.

Ein solches Verhältniss findet z. B. zwischen der Monochloressigsäure und der Trichloressigsäure statt, obgleich beide, als Substitutionsproducte der Essigsäure, für analog zusammengesetzt gehalten werden müssen und in vielen Reactionen auch ein analoges Verhalten zeigen. Das monochloressigsaure Kali zerfällt nämlich mit Kalihydrat (oder mit Wasser) zu Glycolsäure und Chlorkalium, das trichloressigsaure Kali dagegen liefert kohlensaures Kali und Chloroform:

Monochloressigsäure. — Glycolsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + KCl.$$

Trichloressigsäure. — Chloroform.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta HCl_3 + \Theta\Theta_3K_2.$$

Nicht minder merkwürdig ist das (von Hofmann beobachtete), völlig verschiedene Zerfallen der beiden, offenbar analog zusammengesetzten, Körper: des Teträthylammoniumoxydhydrats und des Teträthylphosphoniumoxydhydrats, bei Einwirkung der Hitze: 220.

$$N(\Theta_2H_5)_4H\Theta = N(\Theta_2H_5)_3 + \Theta_2H_4 + H_2\Theta$$

Teträthylammoniumoxydhydrat. — Triäthylamin. — Elayl.

$$P(\Theta_2H_5)_4H\Theta = P(\Theta_2H_5)_3\Theta + \Theta_2H_5H$$

Teträthylphosphoniumoxydhydrat. — Triäthylphosphinoxyd. — Aethylwasserstoff.

Von ganz besonderem Interesse ist die von Baeyer beobachtete Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Arsenmonomethyldichlorid und auf das von Wurtz entdeckte Dichloräthylamin: 221.

Arsenmonomethyldichlorid. — Arsenmonomethylsulfid.

$$As(\Theta H_3)Cl_2 + H_2S = As(\Theta H_3)S + 2HCl.$$

Dichloräthylamin. — Salzsaures Aethylamin.

$$N(\Theta_2H_5)Cl_2 + 2H_2S = N(\Theta_2H_5)H_3Cl + HCl + S_2.$$

Dabei geht die Verschiedenheit soweit, dass in dem einen Fall die eine, im andern die andere Seite des Schwefelwasserstoffmolecüls, im einen also der Schwefel, im andern dagegen der Wasserstoff verwendet wird. Die individuelle Verschiedenheit der zwei, derselben Gruppe zugehörigen Elemente: N und As, ist offenbar die Ursache dieser auffallenden Verschiedenheit. Die Arsenik enthaltende Gruppe zeigt wie das Arsenik selbst eine besondere Neigung zur Bildung eines Sulfids, während bei der Stickstoff enthaltenden Verbindung die Vorliebe, mit wel-

cher der Stickstoff Ammoniak erzeugt, zur Bildung einer dem Salmiak entsprechenden Verbindung Veranlassung gibt.

Die chemischen Metamorphosen. — Verbindung und Zersetzung.

222. Wenn verschieden zusammengesetzte Molecüle zusammengebracht oder auch, wenn gleichartige Molecüle in veränderte Verhältnisse gebracht werden, so treten häufig Veränderungen ein, deren Resultat darin besteht, dass die Molecüle nach denselben anders zusammengesetzt sind wie vorher. Solche Veränderungen bezeichnet man im Allgemeinen als chemische Metamorphosen, als Verbindung oder Zersetzung.

Betrachtet man nun diese Metamorphosen, indem man sich eine Vorstellung von dem dabei stattfindenden Vorgang zu machen sucht, so findet man, dass sie zunächst unter die folgenden Gesichtspunkte zusammengefasst werden können.

223. Directe Addition mehrer Molecüle zu einem findet bisweilen, aber doch in verhältnissmässig seltenen Fällen statt.

So addirt sich z. B. 1 Mol. Ammoniak direct zu 1 Mol. Salzsäure und bildet 1 Mol. Salmiak; ebenso addirt sich 1 Mol. Phosphorchlorür direct zu 1 Mol. Chlor und erzeugt 1 Mol. Phosphorsuperchlorid; in derselben Weise addirt sich 1 Mol. Triäthylamin direct zu 1 Mol. Jodäthyl und gibt Teträthylammoniumjodid. Nahezu alle dem Typus NH_3 zugehörenden Körper geben mit irgend einem Körper, der dem Typus H_2 zugehört, solche directe Additionen, die desshalb (vgl. §. 208) für die am meisten charakteristische Reaction dieses Typus angesehen werden können.

In ganz ähnlicher Weise addirt sich Kohlenoxyd direct zu Chlor und erzeugt Phosgengas (= Carbonylchlorid); und ebenso schweflige Säure zu Chlor und liefert Chlorschwefelsäure (Sulfurylchlorid). Ebenso verhalten sich einige Kohlenwasserstoffe z. B. das Aethylen und seine Homologen und einige andere.

	1 Molecül	+	1 Molecül	=	1 Molecül.
Kohlenoxyd	$ΘΘ$	+	Cl_2	=	$ΘΘCl_2$ Phosgen.
Schweflige Säure	$SΘ_2$	+	Cl_2	=	$SΘ_2Cl_2$ Chlorschwefelsäure.
Aethylen	$Θ_2H_4$	+	Cl_2	=	$Θ_2H_4Cl_2$ Elaylchlorid.
Butylen	$Θ_4H_8$	+	Cl_2	=	$Θ_4H_8Cl_2$ Butylenchlorid.

Für die dem Typus Ammoniak zugehörigen Körper und für die isolirten zweiatomigen Radicale sind solche directe Additionen regelmässig vorkommende und sogar charakteristische Reactionen; sie kommen indess auch bei anderen Körpern, wenn gleich seltener vor.

224. Mit diesen directen Additionen, bei welchen durch Aneinanderlagerung zweier chemischer Molecüle ein neues chemisches Molecül erzeugt wird, sind diejenigen Aneinanderlagerungen nicht zu verwechseln,

bei welchen mehrere chemische Molecüle sich zu einem Krystallmolecül vereinigen *).

Vereinigungen der Art kommen ausnehmend häufig vor. Z. B. bei den mit Krystallwasser krystallisirenden Salzen, bei einer grossen Anzahl von Doppelsalzen, bei vielen basischen Salzen und bei den s. g. übersauren Salzen **).

Bei der bei weitem grössten Anzahl der chemischen Metamorphosen 225.
kann man sich eine Vorstellung von dem Vorgang während derselben bilden, welche eine gewisse Rechenschaft von der Ursache der Veränderung gibt. Man kann nämlich annehmen: dass eine Umlagerung der Atome (und resp. Radicale) stattfindet.

Dabei wird bisweilen, ähnlich wie bei den directen Additionen die 226.
Anzahl der Molecüle vermindert und man könnte daher, bei oberflächlicher Betrachtung, diese Art der Verbindung für eine directe Addition halten.

*) Es ist früher (§. 161) schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass das Krystallmolecül der Idee nach eine vom chemischen Molecül völlig verschiedene Grösse ist und dass möglicherweise eine grössere Anzahl von chemischen Molecülen erst die Massentheilchen bilden, durch deren, nach bestimmten Gesetzen erfolgende, Aneinanderlagerung die Krystalle entstehen. Es muss jetzt zugefügt werden, dass, nach dem jetzigen Stand der Wissenschaft, eine solche Aneinanderlagerung der chemischen Molecüle zu Krystallmolecülen, wenn nicht allgemein, so doch jedenfalls häufig stattzufinden scheint.

Man kennt bis jetzt durchaus keine Anhaltspunkte zur Bestimmung der relativen Grösse der Krytallmolecüle. Wenn man also krystallisirte Salze etc. in Formeln darstellt, so bezeichnen diese Formeln nicht die Molecüle, es sind vielmehr nur Verhältnissformeln. Desshalb ist es auch zulässig, und weder mit der atomistischen Theorie, noch mit den Ansichten über die Molecüle etc. im Widerspruch, die Formeln krystallisirter Salze so zu schreiben, dass halbe Molecüle oder dass Bruchtheile von Atomen darin vorkommen. Z. B.

Essigsaures Kupferoxyd $= \Theta_2H_3Cu\Theta_2 + \frac{1}{2}\, H_2\Theta$.
Essigsaures Bleioxyd $= \Theta_2H_3Pb\Theta_2 + 1\frac{1}{2}\, H_2\Theta$.

**) Unter übersauren Salzen verstehen wir die Salze, welche als eine Aneinanderlagerung von einem Molecül Säurehydrat zu einem Molecül des neutralen oder sauren Salzes betrachtet werden können. Z. B.:

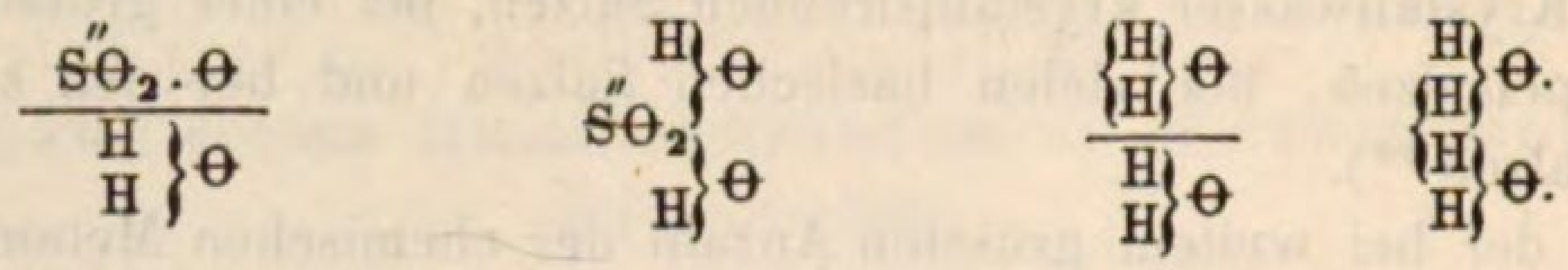
Uebersaures oder s. g. saures essigsaures Kali $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2H_4\Theta_2$.

Uebersaurer oder s. g. saurer milchsaurer Kalk $\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ H\\ Ca\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \Theta_3H_6\Theta_3$.

Uebersaures oder s. g. vierfach saures oxalsaures Kali $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2\Theta_2}\\ H\\ K\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \Theta_2H_2\Theta_4$.

Wenn z. B. Schwefelsäureanhydrid auf Wasser einwirkt, so entsteht Schwefelsäurehydrat:

Vor der Einwirkung. Nach derselben. In Typen.

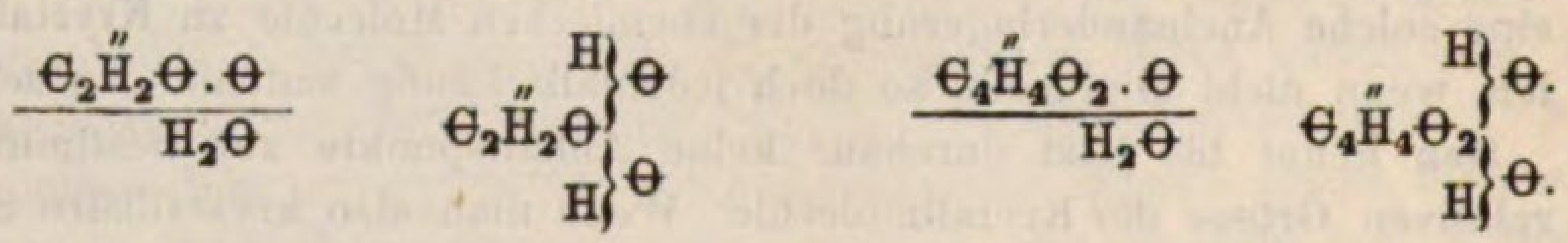


Die Metamorphose kann aufgefasst werden, als habe das zweiatomige Radical $\overset{''}{\bar{S}}\Theta_2$ seine Lage in der Weise geändert, dass es, während es vorher zwei Atome Wasserstoff ersetzte, die einem Molecül Wasser angehörten, jetzt an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff getreten ist, welche zwei verschiedenen Wassermolecülen zugehören. Die beiden Molecüle ($\bar{S}\Theta_2 . \Theta$ und $H_2\Theta$) werden so zu einem untheilbaren Ganzen, zu einem Molecül vereinigt.

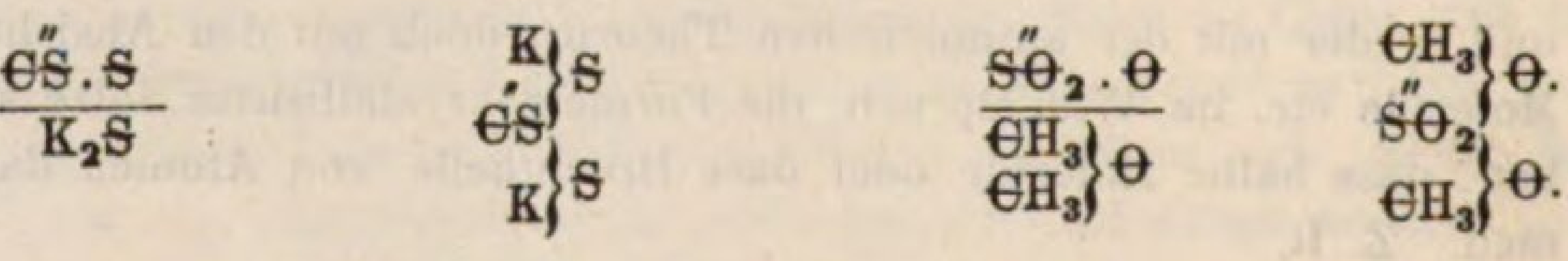
Dieselbe Art von Reaction findet z. B. statt, wenn aus Glycolid (= $\bar{C}_2H_2\Theta_2$) durch Aufnahme von Wasser Glycolsäure (= $\bar{C}_2H_4\Theta_3$); aus Lactid (= $\bar{C}_3H_4\Theta_2$) durch Aufnahme von Wasser Milchsäure (= $\bar{C}_3H_6\Theta_3$) wird; wenn Bernsteinsäureanhydrid (= $\bar{C}_4H_4\Theta_3$) mit Wasser Bernsteinsäurehydrat (= $\bar{C}_4H_6\Theta_3$) erzeugt; oder wenn Schwefelkohlenstoff (= $\bar{C}\bar{S}_2$) mit Schwefelkalium (= $K_2\bar{S}$) sulfocarbonsaures Kali ($\bar{C}\bar{S}_3K_2$) bildet; oder wenn aus Schwefelsäureanhydrid und Methyläther (= $\bar{C}_2H_6\Theta$) Schwefelsäuremethyläther entsteht u. s. w.

Z. B.:

vor: nach: vor: nach:

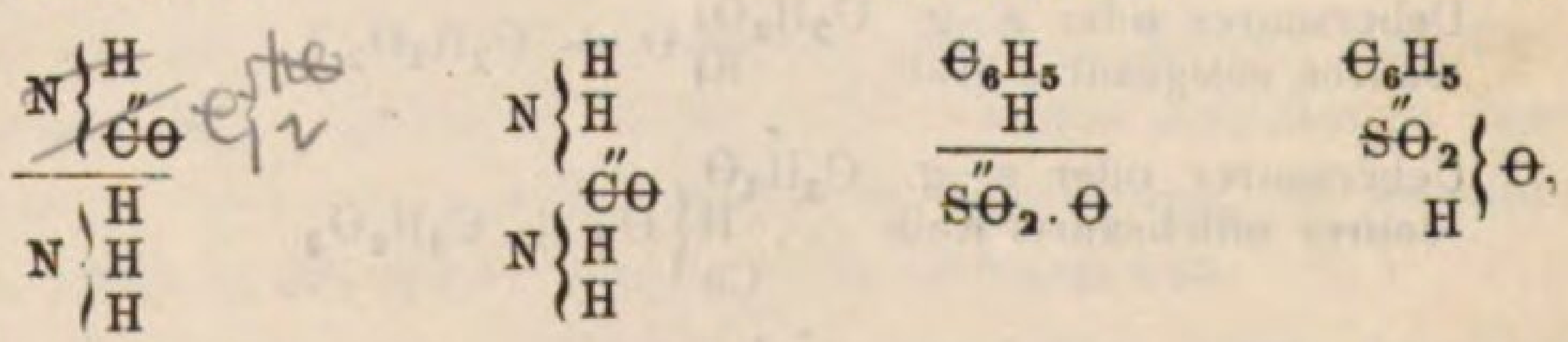


vor: nach: vor: nach:



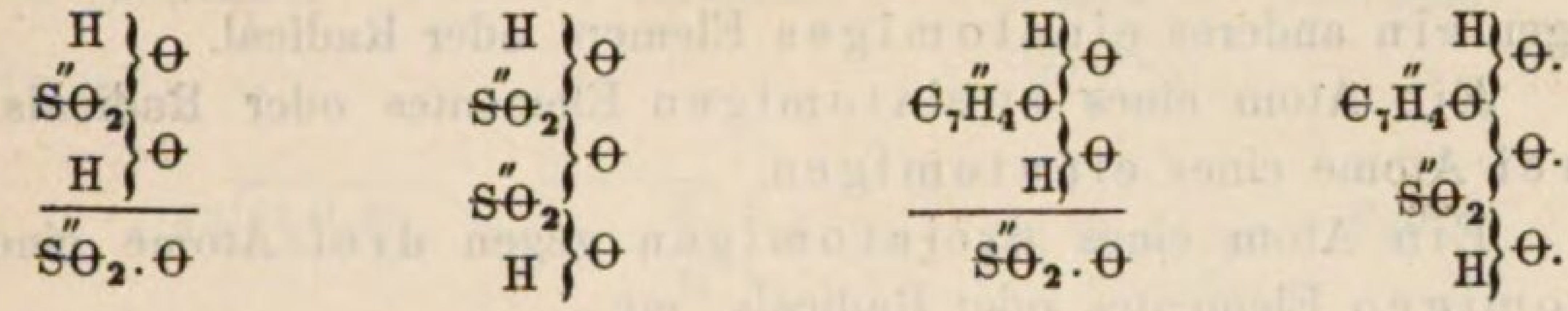
Dieselbe Art von Metamorphosen findet auch statt bei der Bildung von Harnstoff aus Cyansäure und Ammoniak; bei Bildung von Sulfobenzolsäure aus Benzol und Schwefelsäureanhydrid:

Cyansäure und Ammoniak. Harnstoff. Benzol und Schwefelsäure. Sulfobenzolsäure.



und ebenso bei der Bildung der Sulfosalicylsäure, die der Entstehung des Nordhäuser Vitriolöls völlig analog ist:

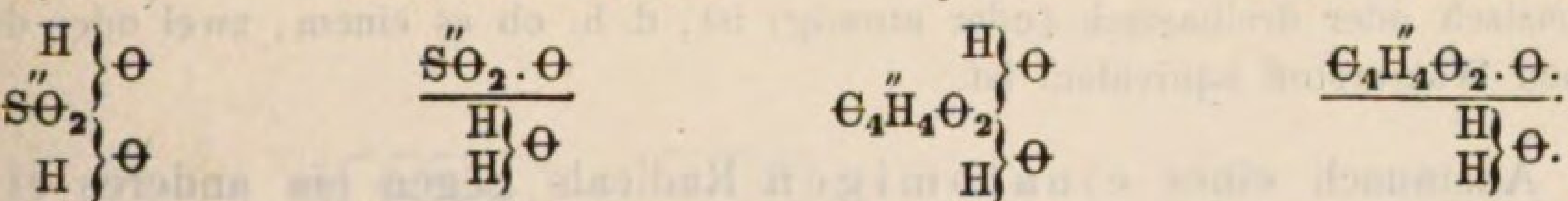
Schwefelsäurehydrat und wasserfreie Schwefelsäure. — Nordhäuser Vitriolöl. — Salicylsäure und wasserfreie Schwefelsäure. — Sulfosalicylsäure.



Das Umgekehrte dieser Art von **Verbindung** findet bei manchen **Zersetzungen** statt. Durch Umlagerung eines zweiatomigen Radicales wird eine vorher untheilbare Atomgruppe theilbar und zerfällt in zwei Molecüle, so dass also die Anzahl der Molecüle sich vermehrt. 227.

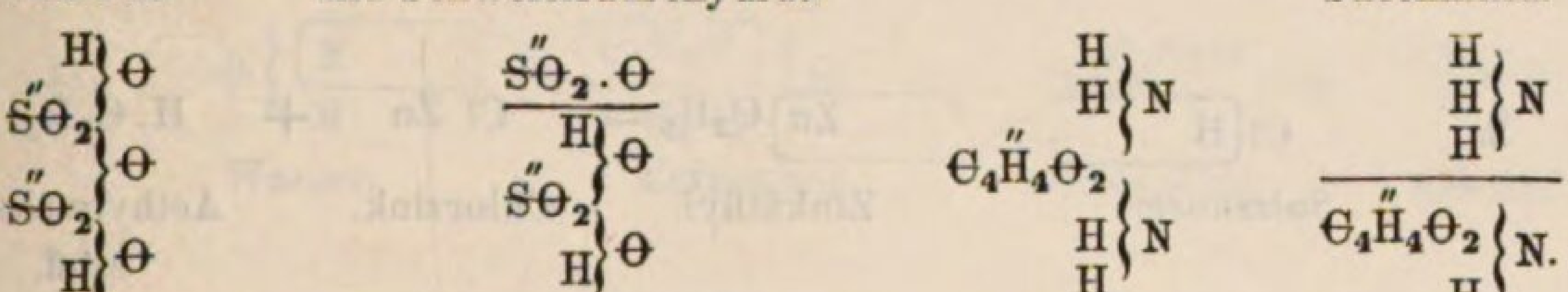
Hierher gehört z. B. das von Marignac beobachtete Zerfallen des Schwefelsäurehydrats in Wasser und Schwefelsäureanhydrid und ebenso die öfter bei zweibasischen organischen Säuren vorkommende Bildung von Anhydrid und Wasser, z. B.:

Schwelsäurehydrat. — Wasserfreie Schwefelsäure und Wasser. — Bernsteinsäurehydrat. — Wasserfreie Bernsteinsäure und Wasser.



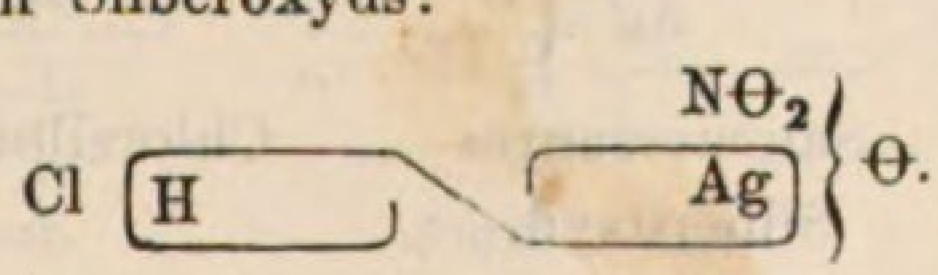
In derselben Weise erfolgt auch das Zerfallen des Nordhäuser Vitriolöls in der Hitze und das Zerfallen des Succinamid's in Succinimid und Ammoniak u. a.:

Nordhäuser Vitriolöl. — Wasserfreie Schwefelsäure und Schwefelsäurehydrat. — Succinamid. — Ammoniak und Succinimid.



Weit häufiger als die beiden ebenbesprochenen Metamorphosen, bei welchen also die Umlagerung der Atome so erfolgt, dass zwei Molecüle sich zu einem verbinden oder dass sich ein Molecül in mehrere spaltet, sind die Metamorphosen, bei welchen das eine Molecül einen Theil seiner Bestandtheile gegen einen Theil der Bestandtheile eines anderen Molecüls austauscht. Man nennt diese Art von Veränderung: „**wechselseitige Zersetzung** oder **doppelten Austausch**.“ 228.

Wenn z. B. durch Einwirkung von Salzsäure auf salpetersaures Silberoxyd, Chlorsilber und Salpetersäurehydrat entsteht, so kann diese Metamorphose aufgefasst werden, als habe die Salzsäure ihren Wasserstoff ausgetauscht gegen das Silber des salpetersauren Silberoxyds:



229. Dass dabei stets äquivalente Mengen gegeneinander ausgetauscht werden, bedarf kaum der besonderen Erwähnung.

Ein mehratomiges Element oder Radical wird also ausgetauscht gegen ein anderes einatomiges Element oder Radical.

Ein Atom eines zweiatomigen Elementes oder Radicals gegen zwei Atome eines einatomigen.

Ein Atom eines dreiatomigen gegen drei Atome eines einatomigen Elementes oder Radicals, etc.

230. Ebenso ist es nach den früheren Betrachtungen selbstverständlich, dass, immer wenn an die Stelle eines mehratomigen Radicals mehrere einatomige treten, eine Spaltung in mehrere Molecüle stattfindet und dass umgekehrt mehrere Molecüle zu einem untheilbaren Ganzen vereinigt werden können, wenn ein mehratomiges Element oder Radical an die Stelle mehrerer einatomigen tritt, welche verschiedenen vorher getrennten Molecülen angehören.

Die folgenden Beispiele werden das ebengesagte deutlicher machen. Sie zeigen zugleich, dass die Betrachtung solcher Metamorphosen, die als doppelter Austausch aufgefasst werden können, deutlich erkennen lässt, ob ein Radical einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch (oder atomig) ist, d. h. ob es einem, zwei oder drei Atomen Wasserstoff äquivalent ist.

Austausch eines einatomigen Radicals gegen ein anderes einatomiges:

1. Cl [Cl] — [H] H = Cl H + Cl H
Chlor. Wasserstoff. Salzsäure. Salzsäure.

2. Cl [H] — [Zn] Θ_2H_5 = Cl Zn + H . Θ_2H_5
Salzsäure. Zinkäthyl. Chlorzink. Aethylwasserstoff.

3. Cl [Cl] — [$\Theta_7H_5\Theta$] H = Cl . $\Theta_7H_5\Theta$ + Cl H
Chlor. Bittermandelöl. Benzoylchlorid. Salzsäure.

4. Cl [Cl] — $\left.\begin{matrix}[K] \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ = Cl . K + $\left.\begin{matrix}Cl \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$
Chlor. Kalihydrat. Chlorkalium. Unterchlorige Säure.

5. Cl [H] — $\left.\begin{matrix}N\Theta_2 \\ [Ag]\end{matrix}\right\}\Theta$ = Cl Ag + $\left.\begin{matrix}N\Theta_2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$
Salzsäure. Salpetersaures Silberoxyd. Chlorsilber. Salpetersäure.

6. $\mathrm{Cl\,H} + \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2\mathrm{H}_5\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{Cl\,Ꞓ_2H_5} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$

Salzsäure. Alkohol. Aethylchlorid. Wasser.

7. $\mathrm{Cl\,Ꞓ_2H_3\Theta} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{Cl\,H} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$

Acetylchlorid.

8. $\mathrm{Cl\,Ꞓ_2H_5} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{K}\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{Cl\,K} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{Ꞓ_2H_5}\end{matrix}\right\}\Theta$

Aethylchlorid. Chlorkalium. Essigäther.

9. $\mathrm{J\,Ꞓ_2H_5} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} = \mathrm{J\,H} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_5}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$

Aethyljodid. Ammoniak. Jodwasserstoffsäure. Aethylamin.

10. $\mathrm{Cl\,Ꞓ_2H_3\Theta} + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} = \mathrm{Cl\,H} + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$

Acetylchlorid. Ammoniak. Salzsäure. Acetamid.

11. $\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{Ꞓ_2H_5}\end{matrix}\right.\Theta = \Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$

Wasser. Essigäther. Essigsäure. Alkohol.

12. $\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left\{\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\end{matrix}\right.\Theta = \Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$

Wasser. Essigsäureanhydrid. Essigsäure. Essigsäure.

13. $\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} = \Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$

Wasser. Acetamid. Essigsäure. Ammoniak.

14. $\Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{Ꞓ_2H_5}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N} = \Theta\left\{\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\mathrm{Ꞓ_2H_3\Theta}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\mathrm{N}$

Essigäther. Ammoniak. Alkohol. Acetamid.

229. Dass dabei stets äquivalente Mengen gegeneinander ausgetauscht werden, bedarf kaum der besonderen Erwähnung.

Ein mehratomiges Element oder Radical wird also ausgetauscht gegen ein anderes einatomiges Element oder Radical.

Ein Atom eines zweiatomigen Elementes oder Radicals gegen zwei Atome eines einatomigen.

Ein Atom eines dreiatomigen gegen drei Atome eines einatomigen Elementes oder Radicals, etc.

230. Ebenso ist es nach den früheren Betrachtungen selbstverständlich, dass, immer wenn an die Stelle eines mehratomigen Radicals mehrere einatomige treten, eine Spaltung in mehrere Molecüle stattfindet und dass umgekehrt mehrere Molecüle zu einem untheilbaren Ganzen vereinigt werden können, wenn ein mehratomiges Element oder Radical an die Stelle mehrerer einatomigen tritt, welche verschiedenen vorher getrennten Molecülen angehören.

Die folgenden Beispiele werden das ebengesagte deutlicher machen. Sie zeigen zugleich, dass die Betrachtung solcher Metamorphosen, die als doppelter Austausch aufgefasst werden können, deutlich erkennen lässt, ob ein Radical einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch (oder atomig) ist, d. h. ob es einem, zwei oder drei Atomen Wasserstoff äquivalent ist.

Austausch eines einatomigen Radicals gegen ein anderes einatomiges:

1. Cl [Cl] — [H] H = Cl H + Cl H

Chlor. Wasserstoff. Salzsäure. Salzsäure.

2. Cl [H] — [Zn] C_2H_5 = Cl Zn + H . C_2H_5

Salzsäure. Zinkäthyl. Chlorzink. Aethylwasserstoff.

3. Cl [Cl] — [C_7H_5O] H = Cl . C_7H_5O + Cl H

Chlor. Bittermandelöl. Benzoylchlorid. Salzsäure.

4. Cl [Cl] — $\left.\begin{matrix}[K] \\ H\end{matrix}\right\} O$ = Cl . K + $\left.\begin{matrix}Cl \\ H\end{matrix}\right\} O$

Chlor. Kalihydrat. Chlorkalium. Unterchlorige Säure.

5. Cl [H] — $\left.\begin{matrix}NO_2 \\ [Ag]\end{matrix}\right\} O$ = Cl Ag + $\left.\begin{matrix}NO_2 \\ H\end{matrix}\right\} O$

Salzsäure. Salpetersaures Silberoxyd. Chlorsilber. Salpetersäure.

6. $$Cl\,H \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = Cl\,\Theta_2H_5 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Salzsäure. Alkohol. Aethylchlorid. Wasser.

7. $$Cl\,\Theta_2H_3\Theta \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = Cl\,H + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acetylchlorid.

8. $$Cl\,\Theta_2H_5 \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = Cl\,K + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethylchlorid. Chlorkalium. Essigäther.

9. $$J\,\Theta_2H_5 \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = J\,H + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Aethyljodid. Ammoniak. Jodwasserstoffsäure. Aethylamin.

10. $$Cl\,\Theta_2H_3\Theta \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = Cl\,H + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Acetylchlorid. Ammoniak. Salzsäure. Acetamid.

11. $$\Theta\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Wasser. Essigäther. Essigsäure. Alkohol.

12. $$\Theta\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Wasser. Essigsäureanhydrid. Essigsäure. Essigsäure.

13. $$\Theta\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Wasser. Acetamid. Essigsäure. Ammoniak.

14. $$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Essigäther. Ammoniak. Alkohol. Acetamid.

229. Dass dabei stets äquivalente Mengen gegeneinander ausgetauscht werden, bedarf kaum der besonderen Erwähnung.

Ein mehratomiges Element oder Radical wird also ausgetauscht gegen ein anderes einatomiges Element oder Radical.

Ein Atom eines zweiatomigen Elementes oder Radicals gegen zwei Atome eines einatomigen.

Ein Atom eines dreiatomigen gegen drei Atome eines einatomigen Elementes oder Radicals, etc.

230. Ebenso ist es nach den früheren Betrachtungen selbstverständlich, dass, immer wenn an die Stelle eines mehratomigen Radicals mehrere einatomige treten, eine Spaltung in mehrere Molecüle stattfindet und dass umgekehrt mehrere Molecüle zu einem untheilbaren Ganzen vereinigt werden können, wenn ein mehratomiges Element oder Radical an die Stelle mehrerer einatomigen tritt, welche verschiedenen vorher getrennten Molecülen angehören.

Die folgenden Beispiele werden das ebengesagte deutlicher machen. Sie zeigen zugleich, dass die Betrachtung solcher Metamorphosen, die als doppelter Austausch aufgefasst werden können, deutlich erkennen lässt, ob ein Radical einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch (oder atomig) ist, d. h. ob es einem, zwei oder drei Atomen Wasserstoff äquivalent ist.

Austausch eines einatomigen Radicals gegen ein anderes einatomiges:

1. $\mathrm{Cl\,Cl}$ + $\mathrm{H\,H}$ = $\mathrm{Cl\,H}$ + $\mathrm{Cl\,H}$
Chlor. Wasserstoff. Salzsäure. Salzsäure.

2. $\mathrm{Cl\,H}$ + $\mathrm{Zn\,\Theta_2H_5}$ = $\mathrm{Cl\,Zn}$ + $\mathrm{H.\Theta_2H_5}$
Salzsäure. Zinkäthyl. Chlorzink. Aethylwasserstoff.

3. $\mathrm{Cl\,Cl}$ + $\mathrm{\Theta_7H_5\Theta\,H}$ = $\mathrm{Cl.\Theta_7H_5\Theta}$ + $\mathrm{Cl\,H}$
Chlor. Bittermandelöl. Benzoylchlorid. Salzsäure.

4. $\mathrm{Cl\,Cl}$ + $\left.\begin{matrix}\mathrm{K}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ = $\mathrm{Cl.K}$ + $\left.\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$
Chlor. Kalihydrat. Chlorkalium. Unterchlorige Säure.

5. $\mathrm{Cl\,H}$ + $\left.\begin{matrix}\mathrm{N\Theta_2}\\ \mathrm{Ag}\end{matrix}\right\}\Theta$ = $\mathrm{Cl\,Ag}$ + $\left.\begin{matrix}\mathrm{N\Theta_2}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta$
Salzsäure. Salpetersaures Silberoxyd. Chlorsilber. Salpetersäure.

6. $$\mathrm{Cl\,H} \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{Cl\,\Theta_2H_5} + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Salzsäure. Alkohol. Aethylchlorid. Wasser.

7. $$\mathrm{Cl\,\Theta_2H_3\Theta} \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{Cl\,H} + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Acetylchlorid.

8. $$\mathrm{Cl\,\Theta_2H_5} \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \mathrm{Cl\,K} + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethylchlorid. Chlorkalium. Essigäther.

9. $$\mathrm{J\,\Theta_2H_5} \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \mathrm{J\,H} + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Aethyljodid. Ammoniak. Jodwasserstoffsäure. Aethylamin.

10. $$\mathrm{Cl\,\Theta_2H_3\Theta} \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \mathrm{Cl\,H} + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Acetylchlorid. Ammoniak. Salzsäure. Acetamid.

11. $$\Theta\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Wasser. Essigäther. Essigsäure. Alkohol.

12. $$\Theta\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Wasser. Essigsäure-anhydrid. Essigsäure. Essigsäure.

13. $$\Theta\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Wasser. Acetamid. Essigsäure. Ammoniak.

14. $$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Essigäther. Ammoniak. Alkohol. Acetamid.

Austausch eines zweiatomigen Radicals gegen zwei einatomige:

15. $$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad Cl_2\,Cl_3P = \frac{H\;Cl}{H\;Cl} + \Theta Cl_3P$$

Wasser. Phosphorsuperchlorid. Salzsäure. Phosphoroxychlorid.

16. $$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad Cl_2\,Cl_3P = \frac{\Theta_2H_5\;Cl}{H\;\;Cl} + \Theta Cl_3P$$

Alkohol. Phosphorsuperchlorid. Aethylchlorid + Salzsäure. Phosphoroxychlorid.

17. $$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{''}{S}\Theta_2 \quad \frac{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta}{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta} = \frac{Cl\;H}{Cl\;H} + \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Sulfurylchlorid. Wasser. Salzsäure. Schwefelsäure.

18. $$\left.\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{''}{H}_4 \quad \frac{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta}{\left.\begin{matrix}Ag\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta} = \frac{J\;Ag}{J\;Ag} + \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_4\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Elayljodid. Essigsaures Silberoxyd. Jodsilber. Essigsäure-Glycol.

19. $$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta}\Theta \quad \frac{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N}{\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N} = \frac{Cl\;H}{Cl\;H} + \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta}\Theta\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Carbonylchlorid. Ammoniak. Salzsäure. Carbamid (Harnstoff).

20. $$\frac{\Theta_6H_5\,.\,H}{\Theta_6H_5\,.\,H} \quad \overset{''}{S}\Theta_2\,\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\\Theta_6H_5\end{matrix}\right\}\overset{''}{S}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Benzol. Wasserfreie Schwefelsäure. Sulfobenzid. Wasser.

Austausch eines dreiatomigen Radicals gegen drei einatomige:

21. $$Cl_3\,.\,\overset{'''}{P}\Theta \quad \begin{matrix}H\;H\Theta\\H\;H\Theta\\H\;H\Theta\end{matrix} = 3\,ClH + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Phosphoroxychlorid. 3 Mol. Wasser. Salzsäure. Phosphorsäure.

22. $$Cl_3 . \overset{'''}{P} \quad + \quad \begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\left|\begin{matrix}H\Theta\\H\Theta\\H\Theta\end{matrix}\right. = 3\,ClH + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Phosphorchlorür. — 3 Mol. Wasser. — Salzsäure. — Phosphorige Säure.

23. $$Cl_3\,\overset{'''}{P} \quad + \quad \begin{matrix}\Theta H_3\\\Theta H_3\\H.\end{matrix}\left|\begin{matrix}H.\Theta\\H.\Theta\\\Theta H_3.\Theta\end{matrix}\right. = \begin{matrix}2\,Cl.\Theta H_3\\1\,Cl.H.\end{matrix} + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\\Theta H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Phosphorchlorür. — 3 Mol. Methylalkohol. — Methylchlorid u. Salzsäure. — Methylphosphorige Säure.

24. $$Br_3\,\overset{'''}{\Theta_3H_5} \quad + \quad \begin{matrix}Ag\\Ag\\Ag\end{matrix}\left|\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta.\Theta\\\Theta_2H_3\Theta.\Theta\\\Theta_2H_3\Theta.\Theta\end{matrix}\right. = 3\,BrAg + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\(\Theta_2H_3\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Allyltribromid. — Essigsaures Silberoxyd. — Bromsilber. — Triacetin.

Wenn man die einzelnen Beispiele überblickt, so findet man, dass häufig die bei der Reaction entstehenden Producte gleichartig sind; so entsteht z. B. (Nr. 1.) bei Einwirkung von Chlor auf Wasserstoff nur Salzsäure; bei Einwirkung von Wasser auf Essigsäureanhydrid nur Essigsäurehydrat (Nr. 12.). Man könnte versucht sein, diese Reactionen als directe Additionen aufzufassen (z. B.: $Cl + H = HCl$), aber die Analogie mit anderen Metamorphosen und eine Anzahl der früher gegebenen Argumente *) sprechen dafür, dass sie ebenfalls doppelter Austausch sind. 231.

In ähnlicher Weise wirken oft zwei gleichartige Molecüle aufeinander ein und geben neue Producte, indem sie einen Theil ihrer Bestandtheile austauschen. So entsteht z. B. aus Salzsäure durch die zersetzende Einwirkung des galvanischen Stroms Chlor und Wasserstoff, ebenso gibt das Wasser bei der Elektrolyse Sauerstoff und Wasserstoff; das Cyanquecksilber zerfällt beim Erhitzen zu Quecksilber und Cyan, das Quecksilberoxyd zu Quecksilber und Sauerstoff. 232.

$$H\,Cl \quad + \quad H\,Cl \quad \text{gibt} \quad HH + ClCl$$

$$Hg\,\Theta N \quad + \quad Hg\,(\Theta N) \quad \text{„} \quad HgHg + (\Theta N)(\Theta N)$$

$$\left.\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}Hg\\Hg\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{„} \quad \frac{HgHg}{HgHg} + \Theta\Theta$$

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{„} \quad \frac{HH}{HH} + \Theta\Theta.$$

*) vgl. §§. 167, 168.

Solche Zersetzungen, die als directes Zerfallen betrachtet werden könnten (z. B.: Hg(ϴN) = Hg + ϴN), müssen ebenfalls, allen Analogieen nach, als doppelter Austausch aufgefasst werden und erscheinen also der bei weitem grössten Anzahl chemischer Metamorphosen vollständig analog.

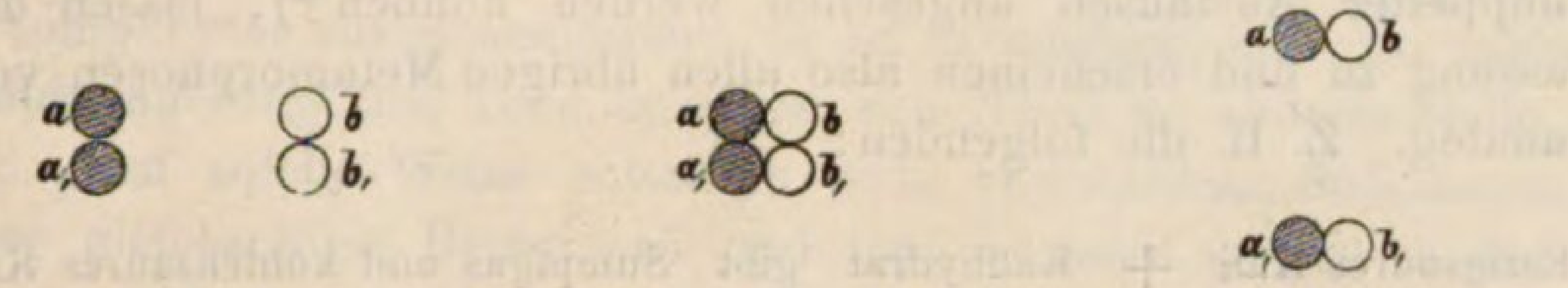
233. Es lässt sich nicht läugnen, dass diese Auffassung der chemischen Metamorphosen (doppelter Austausch), welche auf bei weitem die Mehrzahl der genauer erforschten Fälle anwendbar ist, eine verhältnissmässig klare Vorstellung von diesen Metamorphosen gibt. Sie drückt wenigstens die Beziehungen, in welchen die nach der Einwirkung vorhandenen Molecüle zu den vor derselben dagewesenen stehen, in möglichst einfacher Weise aus. Sie ist aber zunächst, auf die oben (§. 223) erwähnten directen Additionen und ausserdem auf eine Anzahl anderer Metamorphosen (§. 236) nicht (oder nur höchst gezwungen) anwendbar; sie gibt ferner nicht eigentlich eine Vorstellung von dem, was während der Reaction vorgeht, könnte vielmehr, namentlich bei den gebräuchlichen Ausdrücken: ein Radical tritt aus, wird ersetzt etc., leicht zu der offenbar irrigen Ansicht Veranlassung geben, als existirten die Atome und Radicale während des Austausches, während sie gewissermassen unterwegs sind, in freiem Zustand. — Die einfachste und für alle Fälle anwendbare Vorstellung von dem Vorgang bei chemischen Metamorphosen ist die folgende.

234. Wenn zwei Molecüle aufeinander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der Affinität, an und lagern sich an einander; das Verhältniss zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlasst dann häufig, dass Atome in engsten Zusammenhang kommen, die vorher verschiedenen Molecülen angehört hatten. Desshalb zerfällt die Atomgruppe, welche, nach einer Richtung getheilt, sich aneinander gelagert hatte, so, dass jetzt Theilung nach anderer Richtung stattfindet *). Z. B.:

*) Man kann sich vorstellen, dass dabei während der Annäherung der Molecüle aa′ und bb′ schon der Zusammenhang der einzelnen Atome in denselben geschwächt wird, weil ein Theil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des andern Molecüls gebunden wird. Während also der Zusammenhang der Atome a und a′, b und b′ fortwährend gelockert wird, nimmt der der Atome a und b und a′ und b′ fortwährend zu, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren und die neu gebildeten Molecüle sich loslösen.

Diese Auffassung gibt dann auch eine verhältnissmässig einfache Erklärung von Massenwirkung und von katalytischer Wirkung. Gerade so nämlich wie ein Molecül eines Stoffes auf ein Molecül eines andern einwirkt, so wirken auch alle andern in der Nähe befindlichen; sie lockern den Zusammenhang der Atome. Die Thätigkeit des einen Molecüls erleichtert so dem andern die Arbeit; das nächstliegende wirkt am stärksten und erleidet mit dem stofflich verschiedenen wechselseitige Zersetzung. Die entfernter liegenden sind ihm dabei behülflich; sie erleiden, während sie den Zusammenhang der Atome im anderen Molecül lockern, selbst die gleiche

vor der Zersetzung — während — nach der Zersetzung



Vergleicht man dabei das Product mit dem angewandten Material, so kann die Zersetzung aufgefasst werden als wechselseitiger Austausch:

a[a'] [b]b' gibt ab + a'b'.

Alle die Metamorphosen, welche vorhin (§. 228 ff.) als doppelter Austausch betrachtet wurden, können in dieser Weise aufgefasst werden, mögen die auf einander einwirkenden Moleciile zwei oder noch so viel Atome enthalten. 235.

Z. B.:

Bildung von Salzsäure aus Wasserstoff und Chlor.

$$\frac{H \quad Cl}{H \quad Cl}$$

Zerfallen des Cyanquecksilbers.

$$\frac{Hg \quad Hg}{\Theta N \quad \Theta N}$$

Einwirkung von Salzsäure auf Zinkäthyl.

$$\frac{Cl \quad Zn}{H \quad \Theta_2H_5.}$$

Salzsäure auf salpetersaures Silberoxyd.

$$\left.\frac{H \quad N\Theta_2}{Cl \quad Ag}\right\} \Theta$$

Chloracetyl auf Wasser.

$$\left.\frac{\Theta_2H_3\Theta \quad H}{Cl \quad H}\right\} \Theta$$

Chloracetyl auf Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix} & H \\ \Theta_2H_3\Theta & H \\ \hline Cl & H \end{matrix}\right\} N.$$

Bildung von Wasser.

$$\frac{H \quad \Theta \quad H}{H \quad \Theta \quad H}$$

Wasser auf Phosphorsuperchlorid.

$$\left.\begin{matrix} H & Cl \\ \hline H & Cl \\ \hline \Theta & Cl_3 \end{matrix}\right| P$$

Wasser auf Phosphoroxychlorid.

$$\left.\frac{P\Theta \quad H_3}{Cl_3 \quad H_3}\right\} \Theta_3.$$

Veränderung; sobald aber die Zersetzung stattgefunden hat, gewinnen sie ihren früheren Zusammenhang wieder. Massenwirkung und Katalyse unterscheiden sich dieser Auffassung nach nur dadurch von einander, dass bei Massenwirkung das katalytisch wirkende Molecül gleichartig mit einem der sich zersetzenden Molecüle, bei Katalyse dagegen stofflich verschieden von beiden ist. —

236. Aber auch eine Anzahl anderer Metamorphosen, welche nicht wohl als doppelter Austausch angesehen werden können*), lassen dieselbe Auffassung zu und erscheinen also allen übrigen Metamorphosen vollständig analog. Z. B. die folgenden:

Essigsaures Kali + Kalihydrat gibt Sumpfgas und kohlensaures Kali.

$$\left.\begin{array}{lcr} \text{Ȼ}\,H_3 & & H \\ \hline \text{Ȼ} & \Theta\Theta & K \\ K & & \end{array}\right\}\Theta \qquad \text{Ȼ}H_3\,.\,H \quad + \quad \left.\begin{array}{c} \overset{''}{\text{Ȼ}}\Theta \\ K_2 \end{array}\right\}\Theta_2.$$

Trichloressigsaures Kali. Kalihydrat. „ Chloroform. „ Kohlensaures Kali.

$$\left.\begin{array}{lcr} \text{Ȼ}\,Cl_3 & & H \\ \hline \text{Ȼ} & \Theta\Theta & K \\ K & & \end{array}\right\}\Theta \qquad \text{Ȼ}Cl_3H \quad + \quad \left.\begin{array}{c} \overset{''}{\text{Ȼ}}\Theta \\ K_2 \end{array}\right\}\Theta_2.$$

Chloral. Kalihydrat. „ Chloroform. „ Ameisensaures Kali.

$$\left.\begin{array}{lcr} \text{Ȼ}\,Cl_3 & & H \\ \hline \text{Ȼ} & \Theta & K \\ H & & \end{array}\right\}\Theta \qquad \text{Ȼ}Cl_3H \quad + \quad \left.\begin{array}{r} \text{Ȼ}H\Theta \\ K \end{array}\right\}\Theta.$$

Chloral. Salpetersäure. „ Chlorpikrin. „ Ameisensäure.

$$\left.\begin{array}{lcr} \text{Ȼ}\,Cl_3 & & N\Theta_2 \\ \hline \text{Ȼ} & \Theta & H \\ H & & \end{array}\right\}\Theta \qquad \text{Ȼ}Cl_3(N\Theta_2) \quad + \quad \left.\begin{array}{r} \text{Ȼ}H\Theta \\ H \end{array}\right\}\Theta.$$

Ameisensaurer Kalk. Essigsaurer Kalk. „ Aldehyd. „ Kohlensaurer Kalk.

$$\left.\begin{array}{lcr} H & & \text{Ȼ}_2H_3\Theta \\ \hline \text{Ȼ} & \Theta\Theta & Ca \\ Ca & & \end{array}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{array}{r} \text{Ȼ}_2H_3\Theta \\ H \end{array}\right\} \quad + \quad \left.\begin{array}{c} \overset{''}{\text{Ȼ}}\Theta \\ Ca_2 \end{array}\right\}\Theta_2.$$

Essigsaurer Kalk. Valeriansaurer Kalk. „ Intermediäres Aceton. „ Kohlensaurer Kalk.

$$\left.\begin{array}{lcr} \text{Ȼ}\,H_3 & & \text{Ȼ}_5H_9\Theta \\ \hline \text{Ȼ} & \Theta\Theta & Ca \\ Ca & & \end{array}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{array}{r} \text{Ȼ}_5H_9\Theta \\ \text{Ȼ}H_3 \end{array}\right\} \quad + \quad \left.\begin{array}{c} \overset{''}{\text{Ȼ}}\Theta \\ Ca_2 \end{array}\right\}\Theta_2.$$

Essigsaurer Kalk. Essigsaurer Kalk. „ Aceton. „ Kohlensaurer Kalk.

$$\left.\begin{array}{lcr} \text{Ȼ}\,H_3 & & \text{Ȼ}_2H_3\Theta \\ \hline \text{Ȼ} & \Theta\Theta & Ca \\ Ca & & \end{array}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{array}{r} \text{Ȼ}_2H_3\Theta \\ \text{Ȼ}H_3 \end{array}\right\} \quad + \quad \left.\begin{array}{c} \overset{''}{\text{Ȼ}}\Theta \\ Ca_2 \end{array}\right\}\Theta_2.$$

*) Es sei denn, dass man die Gruppen: HΘ (Wasserstoffsuperoxyd) und KΘ (Kaliumhyperoxyd) als Radicale, und zwar als des doppelten Austausches fähige Radicale, ansehen will; eine Ansicht, die von Laurent öfters ironisch vorgeschlagen und als einfache Consequenz empfohlen wurde; aber, in diesem Sinne wenigstens, niemals Beifall fand.

Sind bei solchen Metamorphosen die aufeinander einwirkenden Mo- 237.
lecüle complicirter zusammengesetzt, so ist es möglich, dass sie nach der Aneinanderlagerung zum Theil an einer, zum Theil an anderer Stelle sich spalten. Auf solche Weise entstehen wohl verschiedene Substanzen als Producte gleichzeitiger Reactionen und man ist nicht gerade zu der Annahme genöthigt, alle Molecüle zerfielen anfänglich in derselben Weise und es entstünden nur durch Einwirkung der anfangs erzeugten Producte, also durch secundäre Einwirkung, noch von den Hauptproducten verschiedene Nebenproducte.

In bei weitem der Mehrzahl solcher Reactionen wird die Kraft, 238.
welche die Annäherung der Molecüle veranlasste, auch die Zersetzung der anfangs gebildeten Aneinanderlagerung hervorbringen. Es ist indess denkbar, und es kommen Fälle der Art vor, dass die Affinität von a und a' zu b und b' zwar die Aneinanderlagerung der beiden Molecüle, innerhalb derselben Bedingungen aber nicht das Zerfallen zu zwei neuen Molecülen veranlasst, weil sie nicht hinreicht um den Zusammenhang der ursprünglich verbundenen Atome völlig aufzuheben. Solche Fälle, bei welchen also das Zwischenstadium festgehalten, die Zersetzung aber durch Veränderung der Bedingungen doch zu Ende geführt werden kann, sind für das Verständniss des Vorgangs bei chemischen Metamorphosen von besonderem Interesse.

Wenn z. B. Chlorzink auf Alkohol einwirkt, so entsteht eine krystallisirte Verbindung, welche als directe Addition, als Aneinanderlagerung von 1 Molecül Chlorzink und 1 Molecül Alkohol betrachtet werden muss: $\Theta_2H_6\Theta + ZnCl$; erwärmt man diese Verbindung, so tritt die Zersetzung ein, die in den meisten Fällen direct erfolgt; es entsteht: Chloräthyl Θ_2H_5Cl und Zinkoxydhydrat: $\left.\begin{matrix}Zn\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

vor:	während:	nach:
$\left.\begin{matrix}Cl\\Zn\end{matrix}\right\}\quad\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}Cl & \Theta_2H_5\\ + & \\ Zn & H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\frac{Cl.\Theta_2H_5}{Zn\quad H\Theta.}$

Nahezu alle früher besprochene additionelle Verbindungen (§. 223) sind solche Aneinanderlagerungen zweier Molecüle, bei welchen innerhalb der gerade stattfindenden Bedingungen das zufällige Verhältniss zwischen der Anziehung der Atome die Zersetzung nicht bis zur Vollendung, sondern nur bis zu der dem Zerfallen vorausgehenden Aneinanderlagerung der Molecüle gehen lässt.

Dass dies auch bei den additionellen aus dem Typus NH_3 entstehenden und mit dem Salmiak vergleichbaren Verbindungen der Fall ist, zeigt am deutlichsten das merkwürdige Verhalten, welches Baeyer in neuester Zeit bei den Arsenmethylverbindungen beobachtet hat.

Das Kakodylchlorid = As $(\Theta_2H_3)_2Cl$ (eine dem Typus NH_3 zugehörige Substanz) addirt sich direct zu Cl_2, indem es Kakodyltrichlorid liefert, einen Körper, der dem Typus $NH_3 + HCl$ zugehört. Bei geringer Erhöhung der Temperatur zerfällt diese krystallisirte Verbindung zu Methylchlorid = ΘH_3Cl und zu Arsenmonomethylbichlorid = $As(\Theta H_3)Cl_2$, einem Körper, welcher wieder dem Typus NH_3 zugehört. Lässt man bei dieser Einwirkung das als Zwischenglied der Reac-

tion erzeugte Kakodyltrichlorid unberücksichtigt, so könnte die Reaction aufgefasst werden als doppelter Austausch.

$$As\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ Cl\end{array}\right. \quad Cl\,Cl \quad \text{gibt} \quad As\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3\\ Cl\\ Cl\end{array}\right. + \Theta H_3 . Cl.$$

Aber die Bildung des krystallisirten Zwischengliedes, welches in diesem Falle noch verhältnissmässig leicht festgehalten werden kann, zeigt deutlich, dass dem s. g. doppelten Austausch eine directe Addition vorausging. — Lässt man auf das Arsenmonomethylbichlorid von neuem Chlor einwirken, so entweicht wiederum Methylchlorid und es entsteht Chlorarsen, so dass die Zersetzung als doppelter Austausch erscheint:

$$As\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3\\ Cl\\ Cl\end{array}\right. \quad Cl\,Cl \quad \text{gibt} \quad As\left\{\begin{array}{l}Cl\\ Cl\\ Cl\end{array}\right. + \Theta H_3 Cl.$$

Es bedarf diesmal der Anwendung eines Kältegemisches, um sich davon zu überzeugen, dass dieser s. g. doppelte Austausch nichts anderes ist als das Zerfallen einer vorher gebildeten additionellen Verbindung, bei welcher nur das Zerfallen mit ausnehmender Leichtigkeit und schon unter dem Gefrierpunkt des Wassers stattfindet.

Radicale.

239. Nach diesen Betrachtungen über den Vorgang bei chemischen Metamorphosen ist es möglich, den Begriff der Radicale in bestimmterer Weise aufzufassen.

Wir nennen Radical den bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffenen Rest. Wir reserviren aber dabei gewöhnlich den Namen Radical ganz besonders für die Reste, bei welchen wir nicht bei allzu einfachen und zu häufig vorkommenden Metamorphosen ein weiteres Zerfallen beobachten.

Die Radicale sind also nicht etwa in den bestehenden Verbindungen enthaltene in sich fester zusammenhängende Atomgruppen, vielmehr nur Reste, die bei gewissen Reactionen unangegriffen bleiben, die aber desshalb nicht an sich unveränderlich sind, vielmehr bei anderen Metamorphosen selbst weitere Spaltung erleiden können.

Es sind die Reste, bei welchen wir in den gerade anzustellenden Betrachtungen einhalten, von deren Zusammengesetztsein und etwaigen Zersetzungen wir für den Augenblick absehen und die wir desshalb als den Elementen analog betrachten.

240. Danach ist es auch einleuchtend, dass in einer und derselben Verbindung verschiedene Radicale angenommen werden können, je nachdem

man die eine oder die andere Metamorphose der Betrachtung und Vergleichung unterzieht; je nachdem man die eine oder die andere Analogie will hervortreten lassen; je nachdem man die Betrachtungen weit oder weniger weit ausdehnt.

Es ist unnöthig nochmals Beispiele aufzuführen, die früher schon erwähnten Zersetzungen sind als solche genügend.

Wollte man alle Reste, die bei irgend einer Zersetzung unange- 241.
griffen bleiben, für Radicale gelten lassen, so müssten die Gruppen $H\Theta$ (Wasserstoffhyperoxyd), $K\Theta$ etc. als solche betrachtet werden; die Salpetersäure wäre die Wasserstoffverbindung des Radicals $N\Theta_3$, die Essigsäure die Wasserstoffverbindung des Radicals $C_2H_3\Theta_2$; alle diese Radicale entsprächen vollständig dem Chlor *). Da man indessen bei zu vielen und zu gewöhnlichen Reactionen das Zerfallen dieser Gruppen beobachtet, so werden sie gewöhnlich nicht für Radicale angesehen **).

Dass in einer und derselben Verbindung verschiedene Radicale angenommen werden können, je nachdem man eine mehr oder weniger tief eingreifende Zersetzung betrachtet, zeigen deutlich die früher erwähnten Metamorphosen der Essigsäure.

Betrachtet man z. B. die Reactionen Nr. 7, 10 — 14 (§. 230), so führt dies zu der Ansicht: die Essigsäure enthalte das Radical $C_2H_3\Theta$. Betrachtet man dagegen die Bildung von Grubengas bei Einwirkung von Kalihydrat auf essigsaures Kali (§. 236), so führt dies zur Annahme des Radicals CH_3 (Methyl) in der Essigsäure. Die Bildung des Acetons endlich (§. 236) zeigt, dass 1 Molecül Essigsäure so zersetzt wird, dass die Gruppe $C_2H_3\Theta$ unangegriffen bleibt, während bei dem zweiten Molecül Essigsäure diese Gruppe selbst weiter zerstört wird und nur CH_3 als unangegriffener Rest, als Radical, bleibt; diese eine Reaction führt also zur Annahme der beiden Radicale:

$$C_2H_3\Theta \text{ und } CH_3.$$

Ganz in derselben Weise erscheint das Schwefelsäurehydrat, wenn man nur 242.
die Salzzersetzungen derselben berücksichtigt, als eine Verbindung des Radicals $S\Theta_4$; insofern dieser Theil unangegriffen bleibt und, wie man sich ausdrückt, von einem Salz in das andere übertragen werden kann. Die Schwefelsäure wird dann vergleichbar mit dem Wasser oder dem Schwefelwasserstoff, sie erscheint als $H_2\Theta$, in welchem Θ vertreten ist durch das Radical: $S\Theta_4$.

Wasser.	Schwefelwasserstoff.	Schwefelsäurehydrat.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4.$

*) Betrachtungen der Art bilden die Grundlage der s. g. Wasserstoffsäurentheorie, nach welcher alle Säuren als Wasserstoffverbindungen von Radicalen angesehen werden. —

**) Dass bei consequenter Durchführung des Begriffs, den man gewöhnlich von Radical gibt, alle diese Atomgruppen und selbst das Wasserstoffhyperoxyd für Radicale gehalten werden müssten, ist schon öfter, besonders von Laurent gezeigt worden. Man vgl. namentlich: Méthode de Chimie. S. 354.

Betrachtet man dagegen die Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Schwefelsäure, so findet man, dass dabei ein weit kleinerer Theil der Schwefelsäure unangegriffen bleibt; es entsteht nämlich, indem wie bei allen Einwirkungen des Phosphorsuperchlorids an die Stelle des typischen Sauerstoffs Chlor tritt:

aus Schwefelsäurehydrat.	erstes Stadium. Chlorschwefelsäurehydrat.	zweites Stadium. Chlorschwefelsäure.
$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{S\Theta_2} \\ H \end{matrix}\right\} \begin{matrix}\Theta \\ \Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{S\Theta_2} \end{matrix}\right\} \begin{matrix}\Theta \\ Cl\end{matrix}$ $\overline{H \quad Cl}$	$\underline{H \quad Cl}$ $\overset{''}{S\Theta_2} . Cl_2$ $\overline{H \quad Cl.}$

Diese tiefer eingreifende Zersetzung veranlasst uns dann in der Schwefelsäure das Radical $\overset{''}{S\Theta_2}$ anzunehmen und die den Salzzersetzungen nach als Radical erscheinende Gruppe, für gewöhnlich wenigstens, nicht mehr als solches gelten zu lassen.

243. Dasselbe findet bei einer grossen Anzahl kohlenstoffhaltiger Verbindungen statt. Die Sulfophenylsäure liefert z. B. mit Phosphorsuperchlorid ein Chlorid von der Formel: $\Theta_6H_5S\Theta_2 . Cl$. Da dabei die Gruppe: $\Theta_6H_5S\Theta_2$ unangegriffen bleibt, kann sie als Radical der Sulfophenylsäure angesehen werden, die dann als dem Typus $H_2\Theta$ zugehörige Verbindung dieses Radicals erscheint:

Sulfophenylsäure.	Sulfophenylchlorid.
$\left.\begin{matrix} \Theta_6H_5S\Theta_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$	$\Theta_6H_5S\Theta_2 . Cl.$

Betrachtet man dagegen die Bildung der Sulfophenylsäure aus Benzol und Schwefelsäureanhydrid, so muss man in derselben zwei Radicale, das des Benzols $= \Theta_6H_5$ und das der Schwefelsäure $S\Theta_2$ annehmen; so dass die in der anderen Reaction als unzersetzt bleibender Rest, als Radical, erscheinende Gruppe: $\Theta_6H_5S\Theta_2$ für eine Verbindung dieser beiden Radicale gehalten werden muss.

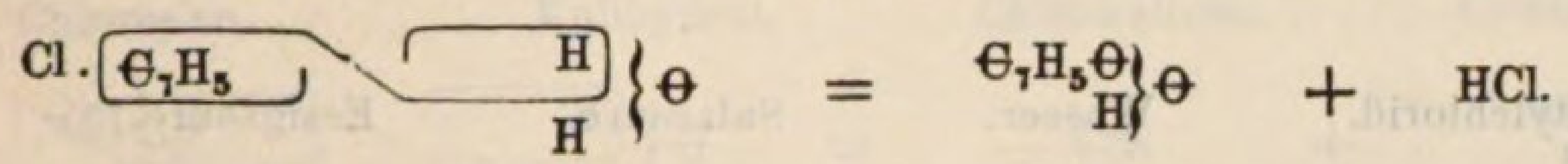
244. Die oben (§. 239) gegebene Definition von Radical fällt, da die meisten Metamorphosen als doppelter Austausch aufgefasst werden können, für alle diese Metamorphosen zusammen mit der gewöhnlich gegebenen Definition: Ein Radical ist die Atomgruppe, welche bei wechselseitigen Zersetzungen gegen Elemente (oder gegen andere Radicale) ausgetauscht werden kann. (— vgl. Gerhardt, Traité de Chim. org. IV. 568.)

245. Auch diese Auffassung zeigt deutlich, dass in einer und derselben Substanz je nach den Metamorphosen, die man gerade betrachtet, verschiedene Radicale angenommen werden können.

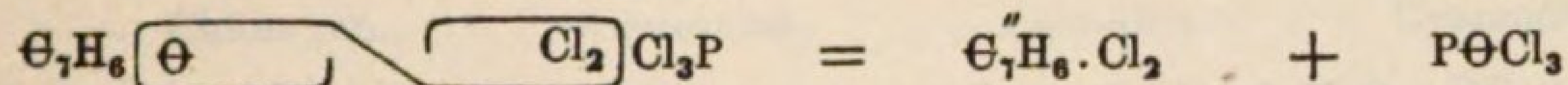
Betrachtet man z. B. die folgenden Metamorphosen des Bittermandelöls ($\Theta_7H_6\Theta$):

Bittermandelöl	mit Chlor	gibt	Benzoylchlorid	und Salzsäure.
$\Theta_7H_5\Theta . H$	$Cl\,Cl$	$=$	$\Theta_7H_5\Theta . Cl$	$+ \quad HCl.$

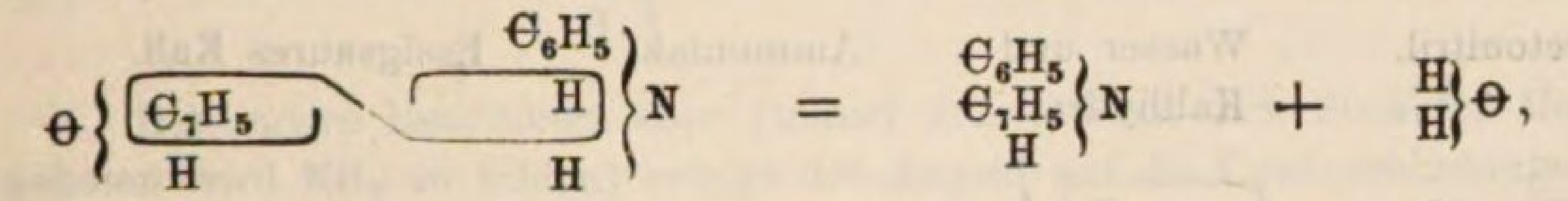
Benzoylchlorid mit Wasser gibt Benzoesäure. Salzsäure.



Bittermandelöl mit Phosphorsuperchlorid. Chlorbenzol. Phosphoroxychlorid.



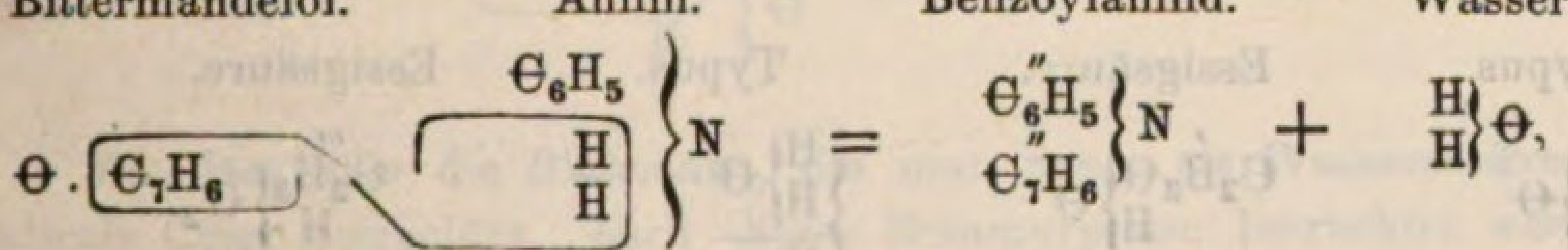
Bittermandelöl. Anilin. Benzoylanilid. Wasser.



so muss man zugeben, dass einmal die Gruppe $\Theta_7H_5\Theta$, das anderemal die Gruppe Θ_7H_6 und endlich die Gruppe Θ_7H_5 *) die Rolle eines Radicales zu spielen im Stande ist.

*) Die Bildung des Benzoylanilids, welche von Gerhardt (Traité. IV. 578) in der oben mitgetheilten Weise aufgefasst wird, kann indessen auch aufgefasst werden, als werde das Radical Θ_7H_6 gegen zwei Atome Wasserstoff des Ammoniaks ausgetauscht:

Bittermandelöl. Anilin. Benzoylanilid. Wasser.



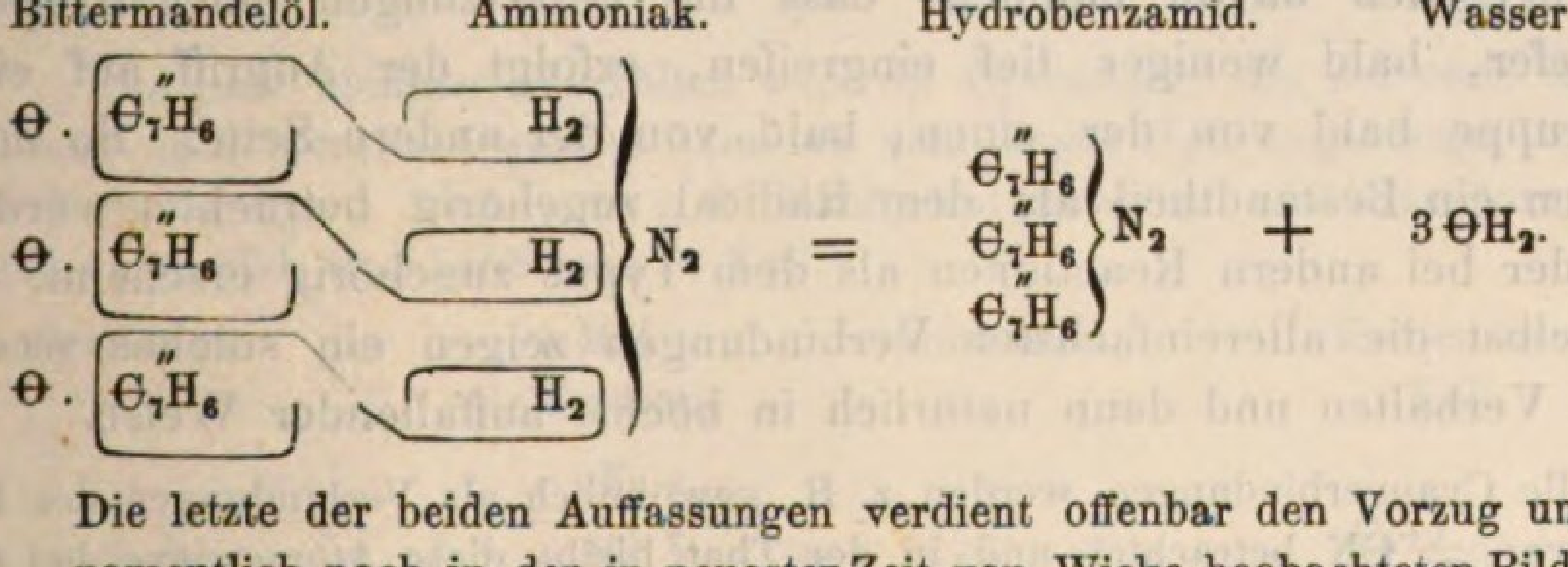
so dass die Annahme des Radicals Θ_7H_5 nicht gerade nothwendig erscheint. Auch die Bildung des Hydrobenzamid's, für welche Gerhardt dasselbe Radical Θ_7H_5 annimmt, und die er durch die Gleichung darstellt:

Bittermandelöl. Ammoniak. Hydrobenzamid. Wasser.

$$3\,\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_7H_5\\ H\end{matrix}\right. \;+\; 2\left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N \;=\; \left.\begin{matrix}(C_7H_5)_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2 \;+\; 3\,H_2\Theta.$$

kann durch Annahme dieses Radicals Θ_7H_6 gedeutet werden:

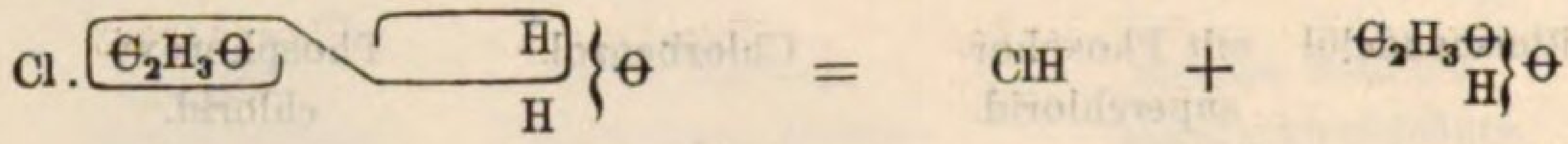
Bittermandelöl. Ammoniak. Hydrobenzamid. Wasser.



Die letzte der beiden Auffassungen verdient offenbar den Vorzug und findet namentlich noch in der in neuester Zeit von Wicke beobachteten Bildung des Hydrobenzamids bei Einwirkung von Ammoniak auf Essigsäurebenzoläther eine besondere Stütze.

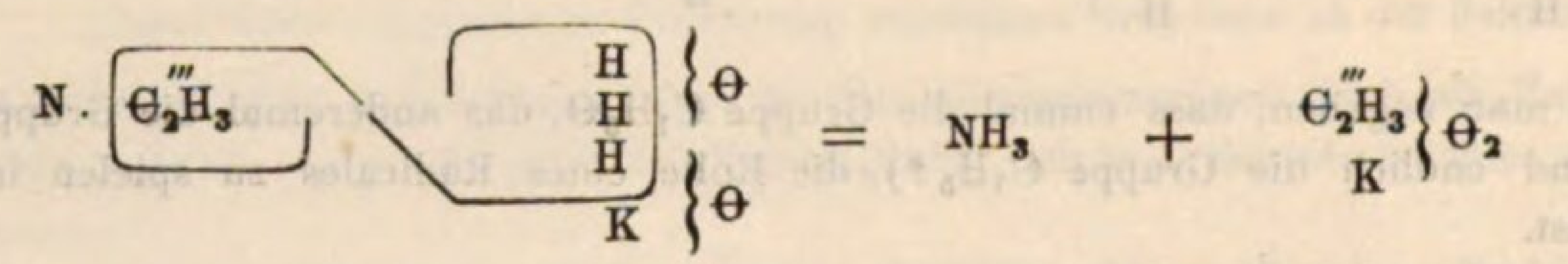
246. Ganz in derselben Weise erscheint, wenn Acethylchlorid auf Wasser einwirkt:

Acetylchlorid. Wasser. Salzsäure. Essigsäure.



die Gruppe $\Theta_2H_3\Theta$ als Radical; während bei Einwirkung von Acetonitril auf wässeriges Kalihydrat:

Acetonitril. Wasser und Kalihydrat. Ammoniak. Essigsaures Kali.



die Gruppe Θ_2H_3 als Radical erscheint, insofern sie gegen drei Atome H ausgetauscht werden kann. Die Essigsäure erscheint also der einen Reaction nach als dem Typus $H_2\Theta$ zugehörige Verbindung des Radicals $\Theta_2H_3\Theta$, während sie der andern Bildungsweise nach als dem Typus $2H_2\Theta$ zugehörige Verbindung des dreiatomigen Radicals $\overset{'''}{\Theta_2H_3}$ betrachtet werden kann:

Typus.	Essigsäure.	Typus.	Essigsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_2H_3\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \;/\; \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_2H_3}\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

247. Es ist einleuchtend, dass in complicirter zusammengesetzten Verbindungen, die in ihren Metamorphosen eine grössere Mannigfaltigkeit zeigen, auch eine grössere Anzahl von Radicalen angenommen werden kann. Aber selbst verhältnissmässig einfache Verbindungen erscheinen oft, je nachdem man die eine oder die andere Metamorphose betrachtet, als Verbindungen des einen oder des anderen Radicals.

Abgesehen davon nämlich, dass die Zersetzungen eines Körpers bald tiefer, bald weniger tief eingreifen, erfolgt der Angriff auf eine Atomgruppe bald von der einen, bald von der andern Seite. So dass bisweilen ein Bestandtheil als dem Radical zugehörig betrachtet werden muss, der bei andern Reactionen als dem Typus zugehörig erscheint.

Selbst die allereinfachsten Verbindungen zeigen ein solches wechselndes Verhalten und dann natürlich in höchst auffallender Weise.

248. Alle Cyanverbindungen werden z. B. gewöhnlich als Verbindungen des Radicals Cyan $= \Theta N$ betrachtet und in der That bleibt diese Atomgruppe bei der grössten Anzahl der Metamorphosen unangegriffen oder kann durch doppelten Austausch in andere Verbindungen übertragen werden.

So entsteht z. B. aus:

Chlorcyan.	Kalihydrat.	Chlorkalium.	Cyansäure.

$$Cl\,\Theta N + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = ClK + \left.\begin{matrix}\Theta N\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

oder aus:

Chlorcyan.	Ammoniak.	Salzsäure.	Cyanamid.

$$Cl.\Theta N + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = ClH + \left.\begin{matrix}\Theta N\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$$

Bei andern Reactionen aber (immer dann, wenn dem Stickstoff Gelegenheit geboten wird NH_3 zu bilden) erfolgt der Angriff auf die Cyanverbindungen gerade von der anderen Seite, so dass jetzt die beiden sonst vereinigt bleibenden Elemente Θ und N von einander getrennt werden und in die verschiedenen Producte übergehen. So zerfällt z. B. die Cyanwasserstoffsäure mit wässerigem Aetzkali zu Ammoniak und Ameisensäure:

Cyanwasserstoff.	Wasser und Kalihydrat.	Ammoniak.	Ameisensaures Kali.

$$N\,\overset{'''}{\Theta H} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\Theta = N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. + \Theta HK\Theta_2.$$

So dass also die Blausäure, die man sonst als Wasserstoffverbindung des Radicals Cyan betrachtet, nach dieser Metamorphose betrachtet werden muss als Ammoniak, in welchem die 3 Atome Wasserstoff durch den auch in der Ameisensäure enthaltenen Rest ΘH vertreten sind. In der That wird denn auch Blausäure erhalten (natürlich in Verbindung mit Ammoniak), wenn das Chlorid dieses Radicals ΘH, das Chloroform auf Ammoniak einwirkt:

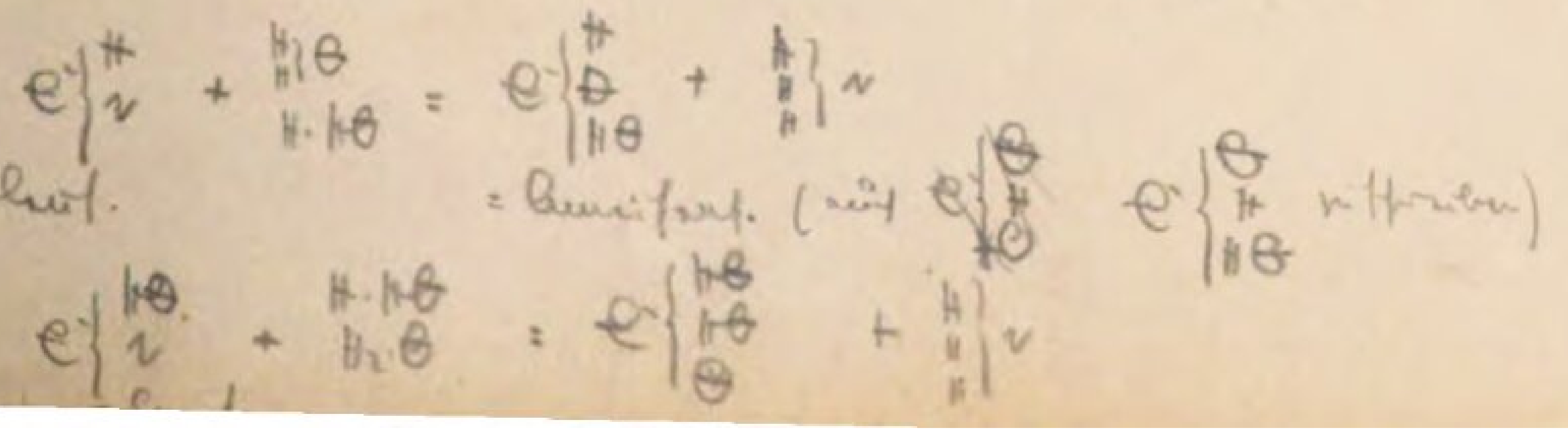
Chloroform.	Ammoniak.	Salzsäure.	Cyanwasserstoff.

$$Cl_3\,\overset{'''}{\Theta H} + \left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N = 3\,ClH + \overset{'''}{\Theta H}N.$$

Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt die Cyansäure, die der oben erwähnten Bildung nach betrachtet werden kann als dem Typus $H_2\Theta$ zugehörige Verbindung des Radicals Cyan; lässt man z. B. Kalihydrat einwirken auf Cyansäure, so entsteht Ammoniak und kohlensaures Kali:

Cyansäure.	2 Mol. Kalihydrat.	Ammoniak.	Kohlensaures Kali.

$$NH\,\overset{''}{\Theta\Theta} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\Theta = NH_3 + \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$



So dass hiernach die Cyansäure betrachtet werden muss als Ammoniak, in welchem 2 Atome H ersetzt sind durch das zweiatomige Radical der Kohlensäure ($\overset{''}{\Theta\Theta}$).

249. Betrachtungen der Art, die sich leicht auf eine grosse Anzahl von Verbindungen ausdehnen lassen, zeigen deutlich, dass die chemischen Verbindungen nicht enger vereinigte und an sich unveränderliche Atomgruppen (Radicale der älteren Radicaltheorie) enthalten, dass es vielmehr wesentlich von der Natur des einwirkenden Stoffes und von der Natur der mit dem sonst vielleicht unverändert bleibenden Rest vereinigten Elemente abhängig ist, welche Elemente gerade zu der für die bestimmte Reaction unveränderlichen Gruppe vereinigt bleiben. Der Ausdruck, ein Körper erscheint als Verbindung oder er ist die Verbindung eines bestimmten Radicals, er enthält ein gewisses Radical, will also nichts anderes heissen als: er zerfällt bei der gerade betrachteten Reaction oder bei einer Anzahl von Reactionen so, dass die betreffende Atomgruppe unangegriffen bleibt, oder gegen andere Atomgruppen oder Elemente ausgetauscht zu werden scheint. Wenn wir sagen: man kann in einer und derselben Substanz verschiedene Radicale annehmen, so ist dies nur ein anderer Ausdruck für die Thatsache, dass ein und derselbe Körper bei verschiedenen Reactionen in verschiedener Weise zerfallen kann. Mit andern Worten, die Annahme der Radicale ist nur ein Hilfsmittel der Betrachtung, aber die Radicale selbst sind nicht existirende Grössen.

250. Da, wie früher (§. 193) schon hervorgehoben wurde — die ganze typische Betrachtungsweise — die s. g. neuere Typentheorie — auf der Annahme von Radicalen beruht, so sieht man leicht, dass die Begriffe von Radical und von Typus sich gegenseitig ergänzen und dass eine und dieselbe Substanz, je nachdem man sie in Bezug auf dieses oder jenes Verhalten betrachtet, und je nachdem man in ihr dieses oder jenes Radical annimmt, auch verschiedenen Typen zugezählt werden kann.

Nothwendigkeit und Bedeutung der rationellen Formeln.

251. Es ist mehrfach erwähnt worden *), dass die Formeln, deren wir uns bedienen, die Moleculargrösse der Verbindungen ausdrücken sollen, dargestellt durch die Anzahl der Atome der Elemente. Stellt man dabei die einzelnen Buchstaben ohne weitere Trennung neben einander, schreibt man z. B.:

Salpetersäure	$N\Theta_3H$
Essigsäure	$\Theta_2H_4\Theta_2$
Alkohol	$\Theta_2H_6\Theta$
Essigäther	$\Theta_4H_8\Theta_2$ u. s. w.;

so nennt man diese Formeln empirische Formeln oder im Gegensatz zu den §. 45 und 46 besprochenen Verhältnissformeln auch wohl empirische Molecularformeln. Es ist nun einleuchtend, dass solche For-

*) vgl. besonders §. 62, 93.

meln nur die Anzahl der in 1 Molec. der Verbindung enthaltenen Atome ausdrücken, also einerseits die procentische Zusammensetzung und andererseits die geringsten in Wirkung tretenden Mengen; dass sie aber nicht oder nur in sehr untergeordneter Weise Andeutungen geben über die chemische Natur der betreffenden Substanzen. Dies letztere bezwecken die rationellen Formeln, deren sich die Chemiker neben den empirischen und sogar vorzugsweise bedienen.

Die rationellen Formeln haben also den Zweck, eine gewisse 252.
Vorstellung zu geben von der chemischen Natur einer Verbindung, also namentlich von ihren Metamorphosen und von den Beziehungen, in welchen sie zu anderen Körpern steht. Um dies zu erreichen, schreibt man in der Formel die Atome in solcher Weise gruppirt, dass die Art der Stellung (die Schreibweise der Formel) schon anzeigt, welche Atome mit besonderer Leichtigkeit gegen andere ausgetauscht werden können und welche Atomgruppen bei gewissen Reactionen unangegriffen bleiben.

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Betrachtungen über den Vorgang bei chemischen Metamorphosen, über die Veränderlichkeit der Radicale etc. ist es nun einleuchtend, dass für die meisten Substanzen verschiedene rationelle Formeln möglich sind und dass sogar in vielen Fällen eine rationelle Formel nicht alle Metamorphosen gleichzeitig andeuten kann (z. B. bei Blausäure etc.); daher kommt es denn, dass eine und dieselbe Substanz von verschiedenen Chemikern durch verschiedene rationelle Formeln ausgedrückt wird (vgl. §. 94).

Bei diesem Mangel an Uebereinstimmung könnte die Frage aufge- 253.
worfen werden, ob es überhaupt nothwendig oder nur geeignet sei, sich der rationellen Formeln zu bedienen, ob nicht vielmehr empirische Formeln, für welche weit leichter eine Einigung zu erzielen wäre und bei vielen Substanzen bereits erzielt ist, den Vorzug verdienten.

Man überzeugt sich indess leicht von der Zweckmässigkeit und so- 254.
gar Nothwendigkeit der rationellen Formeln.

Man beobachtet z. B. dass bei Einwirkung von Salpetersäure auf organische Substanzen sehr häufig Körper entstehen, die ausser einer vollständigen Analogie in der Bildung auch Analogie in den Eigenschaften zeigen, z. B. beim Stoss oder beim Erhitzen explodiren. Man drückt die Art der Bildung und die Analogie des Verhaltens dadurch aus, dass man bei allen diesen Körpern die Gruppe ($N\Theta_2$) in die Formel einführt.

Man findet ferner, dass zwei Körper von völlig gleicher Zusammensetzung: Θ_6H_7NClBr vollständig verschiedenes Verhalten zeigen; insofern der eine bei Einwirkung von Aetzkali Chlorkalium, der andere Bromkalium liefert, während bei dem ersteren eine bromhaltige dem Ammoniak ähnliche Substanz, bei dem zweiten dagegen eine zwar sehr ähnliche aber chlorhaltige Base erzeugt wird. Man würde der empirischen Formel nicht ansehen können, welchen der beiden Körper sie gerade ausdrückt, und man sieht sich genöthigt, die Verschiedenheit des Verhaltens durch verschiedene Schreibweise der Formeln anzudeuten.

Chlorwasserstoffsaures Bromanilin $= \Theta_6H_6BrN + HCl$ oder $N\Theta_6H_7Br.Cl$
Bromwasserstoffsaures Chloranilin $= \Theta_6H_6ClN + HBr$ „ $N\Theta_6H_7Cl.Br$.

Man findet ebenso, dass drei Körper von gleicher Zusammensetzung, also gleicher empirischer Formel: $\Theta_3H_6\Theta_2$ völlig verschiedene Eigenschaften besitzen. Der eine siedet bei 140^0, reagirt sauer und verbindet sich leicht mit Metalloxyden zu Salzen; die beiden anderen sieden bei 56^0 und sind angenehm riechende und neutral reagirende Flüssigkeiten; aber die eine derselben liefert mit Kalihydrat essigsaures Kali neben Holzgeist, die andere dagegen ameisensaures Kali neben Alkohol. Es ist also nöthig, diese Verschiedenheit des Verhaltens durch rationelle Formeln auszudrücken, z. B. durch:

Propionsäure $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Essigsäuremethyläther $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$

Ameisensäureäthyläther $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$

Wir kennen endlich fünf Körper, die bei völliger Verschiedenheit der Eigenschaften doch die gleiche empirische Molecularformel: $\Theta_5H_{10}\Theta_2$ besitzen, so dass die empirische Formel ungenügend und rationelle Formeln geradezu nothwendig sind:

Baldriansäure $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Buttersäuremethyläther $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$

Propionsäureäthyläther $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$

Essigsäurepropyläther $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_3H_7\end{matrix}\right\}\Theta$

Ameisensäurebutyläther $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ \Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta.$

255. Da wir also die rationellen Formeln als nothwendig erkannt haben, so entsteht die weitere Frage, welche Art der Darstellung, welche Schreibweise der Formel verdient den Vorzug. Nach dem oben angegebenen Zweck der rationellen Formeln kann kein Zweifel darüber sein, dass diejenige vorzuziehen ist, welche die grösste Anzahl der Metamorphosen eines Körpers und die meisten Analogieen mit andern Substanzen in einfachster und präcisester Weise ausdrückt.

Die Betrachtungen der früheren Kapitel haben nun wohl zur Genüge gezeigt, dass die typische Schreibweise, also die Darstellung nach Typen, in welchen einzelne Elemente durch einfache oder zusammengesetzte Radicale vertreten sind, diesen Anforderungen am meisten entspricht. Sie haben aber gleichzeitig gezeigt, dass selbst innerhalb der

typischen Darstellungsweise für eine und dieselbe Substanz verschiedene rationelle Formeln möglich sind, so dass es also der Convenienz oder dem Belieben des Einzelnen überlassen bleibt, eine der möglichen rationellen Formeln auszuwählen. Eine Wahl, die bisweilen beträchtliche Schwierigkeiten darbietet und die zu nicht unbedeutender Verschiedenheit der Ansichten Veranlassung gibt.

Es ist nun klar, dass diejenige rationelle Formel am meisten den 256.
oben gestellten Anforderungen entsprechen wird, welche, weil aus der grössten Anzahl von Metamorphosen hergeleitet, die am wenigst complicirt zusammengesetzten Radicale, d. h die kleinsten bei Metamorphosen unangegriffen bleibenden Reste in die Formel einführt; und welche gleichzeitig, durch die Stellung der einzelnen Bestandtheile der Formel, die Analogieen mit anderen Körpern deutlich hervortreten lässt.

Für die Sulfophenylsäure könnte man z. B. die drei rationellen Formeln gebrauchen:

$$\begin{array}{l}\Theta_6H_5 \\ \left.\begin{array}{l}S\Theta_2'' \\ H\end{array}\right\}\Theta\end{array} \qquad \left.\begin{array}{l}\Theta_6H_5S\Theta_2 \\ H\end{array}\right\}\Theta \qquad \Theta_6H_5S\Theta_3.H.$$

Die erste dieser Formeln drückt aus: 1) dass ein Atom H mit Leichtigkeit gegen Metalle ausgetauscht werden kann, 2) dass bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid Chlor an die Stelle des typischen Sauerstoffs tritt, wobei HCl und das Chlorid: $\Theta_6H_5S\Theta_2.Cl$ erhalten werden muss; sie bezeichnet drittens, dass die Sulfophenylsäure entstehen kann aus einer Phenyl- und einer Sulfurylverbindung (Benzol- und Schwefelsäureanhydrid); sie drückt also alle bekannten Reactionen der Sulfophenylsäure aus und erinnert an die einfachen Beziehungen der Säure zum Benzol, zur Schwefelsäure u. s. w. Die zweite der drei Formeln enthält nur die Metamorphosen 1) und 2), lässt dagegen die Bildung aus Benzol und Schwefelsäure unberücksichtigt, die dritte endlich deutet nur die Salzzersetzungen der Sulfophenylsäure an und trägt allen übrigen Metamorphosen keine Rechnung. Es ist also klar, dass von den drei rationellen Formeln die erste die umfassendste und desshalb rationellste ist.

Für das Chlorschwefelsäurehydrat könnte man die drei rationellen Formeln 257.
gebrauchen:

$$S\Theta_3H.Cl \qquad \left.\begin{array}{l}S\Theta_2Cl \\ H\end{array}\right\}\Theta \qquad \begin{array}{l}S\Theta_2'' \, Cl \\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$$

Die erste würde ausdrücken, dass der Körper sich verhält wie ein Chlorid, dass er mit Wasser z. B. doppelte Zersetzung zeigt, wobei Salzsäure und Schwefelsäurehydrat gebildet wird; die zweite bezeichnet, dass er das Verhalten eines Oxydes zeigt, das heisst dass er bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid den typischen Sauerstoff gegen Chlor austauscht und dass ferner das eine Atom H durch Metalle ersetzbar ist; die dritte Formel endlich, indem sie den Körper als dem intermediären Typus $HCl + H_2\Theta$ zugehörig betrachtet, fasst alle diese Metamorphosen zusammen und ist desshalb den beiden anderen vorzuziehen.

Man wird sich leicht davon überzeugen, dass die Schreibweise der 258.
Formeln nach intermediären Typen (§. 202) das Verhalten complicir-

ter zusammengesetzter Substanzen ganz besonders deutlich hervortreten lässt.

Die Formel einer Aminsäure zeigt z. B.:

Glycocoll
(Glycolaminsäure)

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

indem sie den Körper gleichzeitig dem Typus $H_2\Theta$ und dem Typus NH_3 zuzählt, dass derselbe sich einerseits wie ein Hydrat, andererseits wie ein Körper des Ammoniaktyps verhalten, also direct mit Säuren verbinden muss.

Die Formel des Oxamethans zeigt ebenso, dass dieser Körper von einer Seite aus betrachtet als Amid, von der andern als Aether erscheint.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2}\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.\end{matrix}$$

Die zwei sonst noch gebrauchten Formeln:

$$\left.\begin{matrix}NH_2(\overset{''}{\Theta_2\Theta_2})\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{und} \quad N\left\{\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2.\Theta.\Theta_2H_5\\H\\H,\end{matrix}\right.$$

von welchen die eine das Oxamethan als Aether der Oxaminsäure, die andere als Amid der Aethyloxalsäure darstellt, sind in der That nur zusammengezogene Ausdrücke dieser Formel von verschiedenen Gesichtspunkten aus. Beides sind rationelle Formeln, die für eine gewisse Klasse von Reactionen richtig sind; die Darstellung nach intermediären Typen ist eine Vereinigung beider und gibt als solche das vollständigste Bild von der Natur des Oxamethans. —

259. Im Allgemeinen wird die am weitesten auflösende rationelle Formel immer die Natur einer Verbindung am vollständigsten ausdrücken; in dieser Hinsicht also den anderen vorzuziehen sein. Dies schliesst jedoch keineswegs aus, dass man nebenbei, und vielleicht sogar gewöhnlich, andere rationelle Formeln gebraucht, die zur Darstellung gewisser Metamorphosen oder zur Hervorhebung gewisser Analogieen hinreichend sind. Für den gewöhnlichen Gebrauch wird man die rationelle Formel auswählen, welche die am häufigsten vorkommenden und am meisten Analogieen darbietenden Metamorphosen ausdrückt.

260. So schreibt man die Essigsäure und die Propionsäure z. B. gewöhnlich:

Essigsäure.	Propionsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

und doch lassen diese Formeln eine grössere Anzahl von Metamorphosen vollständig unberücksichtigt; alle die Metamorphosen nämlich, bei welchen aus der Essigsäure Methylverbindungen und aus der Propionsäure Aethylverbindungen entstehen. Man hat, um diese Metamorphosen auszudrücken, eine grössere Anzahl rationeller

Formeln in Vorschlag gebracht, in welchen Methyl = $\text{Ͼ}H_3$ oder Aethyl = Ͼ_2H_5 als Radicale enthalten sind. Die merkwürdige in neuester Zeit von Wanklyn entdeckte Bildung der Propionsäure bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumäthyl zeigt deutlich, dass neben den Radicalen Methyl und Aethyl in beiden Säuren das Radical der Kohlensäure angenommen werden muss; sie erhalten demnach die rationellen Formeln:

Typus.	Ameisensäure.	Essigsäure.	Propionsäure.
$\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right.\end{array}$	$\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{ϾΘ}}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\text{Ͼ}\mathrm{H}_3\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{ϾΘ}}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\text{Ͼ}_2\mathrm{H}_5\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{ϾΘ}}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}$

nach welchen sie als dem Typus $H_2 + H_2\Theta$ zugehörig betrachtet werden können. Die Ameisensäure, das Anfangsglied der homologen Reihe von Säuren, entspricht dann unter den Verbindungen des Radicals $\overset{\prime\prime}{\text{ϾΘ}}$ (Carbonyl) vollständig der schwefligen Säure unter den Sulfurylverbindungen (Radical $\overset{\prime\prime}{\text{SΘ}_2}$); die höheren Homologen, z. B. die Propionsäure werden vergleichbar mit der Sulfophenylsäure.

Typus.	Ameisensäure.	Schweflige Säure.	Propionsäure.	Sulfophenylsäure.
$\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left\{\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right.\end{array}$	$\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{ϾΘ}}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \left.\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\text{SΘ}_2}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\text{Ͼ}_2\mathrm{H}_5\\ \left.\begin{array}{l}\text{Ͼ}\overset{\prime\prime}{\Theta}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\text{Ͼ}_6\mathrm{H}_6\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{S}\overset{\prime\prime}{\Theta}_2\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta.\end{array}$

Nichtsdestoweniger wird man **vorerst wenigstens** die einfacheren, obgleich weniger rationellen Formeln der Propionsäure $\left(\left.\begin{array}{l}\text{Ͼ}_3\mathrm{H}_5\Theta\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\right)$, Essigsäure etc. für den **gewöhnlichen Gebrauch** beibehalten, weil sie eine grosse Anzahl und gerade die am häufigsten vorkommenden Metamorphosen dieser Säuren in genügender Weise andeuten.

Welche der verschiedenen rationellen Formeln man für bestimmte Fälle gerade gebrauchen will, ist wesentlich eine Frage der Zweckmässigkeit. Die Berechtigung zur Annahme verschiedener rationeller Formeln für dieselbe Substanz kann nach den seither gegebenen Betrachtungen nicht bezweifelt werden. Dabei muss man natürlich im Auge behalten, dass die *rationellen Formeln* nur **Umsetzungsformeln**, aber **keine Constitutionsformeln** sind, dass sie nichts anderes sind als Ausdrücke für die Metamorphosen der Körper, und Vergleiche der verschiedenen Substanzen untereinander; dass sie aber in keiner Weise die Constitution, d. h. die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung ausdrücken sollen. 261.

Dies verdient ganz besonders hervorgehoben zu werden, weil merkwürdigerweise manche Chemiker noch jetzt der Ansicht sind, man könne aus dem Studium der chemischen Metamorphosen die Constitution der Verbindungen mit Sicherheit herleiten und man könne diese, also die Lagerung der Atome, in der chemischen Formel ausdrücken. Dass dies letztere nicht möglich ist, bedarf nicht eines besonderen Beweises; es ist an sich einleuchtend, dass man die Stellung der Atome im

Raum, selbst wenn man sie erforscht hätte, nicht auf der Ebene des Papiers durch nebeneinandergesetzte Buchstaben darstellen kann; dass man vielmehr dazu mindestens einer perspectivischen Zeichnung oder eines Modelles bedarf. Dass man aber durch das Studium der Metamorphosen die Lagerung der Atome in der bestehenden Verbindung nicht ermitteln kann ist ebenfalls klar, weil die Art, wie die Atome aus der sich verändernden und in Zerstörung begriffenen Substanz austreten, unmöglich dafür beweisen kann, wie sie in der bestehenden und unverändert bleibenden Verbindung gelagert sind. Es muss nun zwar allerdings für eine Aufgabe der Naturforschung gehalten werden die Constitution der Materie, also wenn man will, die Lagerung der Atome zu ermitteln; dies kann aber gewiss nicht durch Studium der chemischen Metamorphosen, vielmehr nur durch vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der bestehenden Verbindungen erreicht werden. So wird es vielleicht möglich werden Constitutionsformeln der chemischen Verbindungen aufstellen zu können, die dann natürlich für eine und dieselbe Substanz unveränderlich dieselben sein müssen. Aber selbst wenn dies gelungen ist, sind verschiedene rationelle Formeln (Umsetzungsformeln) immer noch zulässig, weil offenbar ein, durch in bestimmter Weise gelagerte Atome erzeugtes, Molecül unter verschiedenen Bedingungen in verschiedener Weise spaltbar sein und so verschieden grosse und verschieden zusammengesetzte Bruchstücke liefern kann.

Constitution der Radicale.

262. Die **Radicale** sind, den seitherigen Betrachtungen nach, nicht etwa absolut unveränderliche Atomgruppen, vielmehr nur Gruppen, die bei den gerade in Betracht gezogenen Reactionen nicht weiter verändert werden.

263. Von einzelnen der complicirter zusammengesetzten Radicale wurde eben (§. 256, 260) gezeigt, dass sie als eine **Verbindung** oder **Aneinanderlagerung mehrerer einfacheren Radicale** betrachtet werden können.

Man kann demnach, wie dies öfter geschieht, in den complicirteren Verbindungen **nähere** (und gleichzeitig complicirtere) und **entferntere** (einfachere) Radicale annehmen.

In der Sulfobenzolsäure z. B. ist $\mathrm{C_6H_5SO_2}$ das nähere Radical, welches sonst aus den entfernteren Radicalen $\mathrm{C_6H_5}$ und $\mathrm{SO_2}$ besteht. Ebenso kann man in der Essigsäure das nähere Radical $\mathrm{C_2H_3O}$ annehmen, welches aus den entfernteren Radicalen CO und $\mathrm{CH_3}$ zusammengesetzt ist*).

264. Die **einfachsten Radicale** selbst sind **Aneinanderlagerungen der einzelnen Atome der Elemente**, die dabei genau denselben Gesetzen folgen, welche für die Aneinanderlagerung der Atome überhaupt gültig sind.

*) vgl. die §. 125 besprochene Ansicht.

Man kann demnach in demselben Sinn von der Constitution der Radicale sprechen, wie man von der Constitution der Verbindungen spricht.

Die Art der Aneinanderlagerung der einzelnen Atome innerhalb der 265.
Radicale ist — ebenso wie die Zusammenlagerung der Atome zu den einfachsten Verbindungen §. 190 ff. — abhängig und bedingt von der Natur und namentlich der Basicität der Atome.

Ein einbasisches Atom kann sich z. B. nur mit einem andern einbasischen Atom verbinden und offenbar nur in einer und derselben Weise.

Zweibasische Atome dagegen können schon grössere Mannigfaltigkeit der Aneinanderlagerung zeigen.

Ein Atom eines zweiatomigen Elementes kann sich z. B. mit einem andern Atom eines zweiatomigen Elementes so verbinden, dass die zwei Verwandtschaftseinheiten des einen Atoms gebunden werden gegen die zwei Verwandtschaftseinheiten des andern. Das Molecül des Sauerstoffs ist z. B. eine solche Aneinanderlagerung zweier Atome.

Zwei Atome eines zweiatomigen oder zweier verschiedener zweiatomigen Elemente können aber auch so zusammentreten, dass nur eine der zwei Verwandtschaftseinheiten des einen Atomes gegen eine des andern gebunden wird. Von den vier Verwandtschaftseinheiten der beiden zweibasischen Atome werden also 2 verwendet, um die Atome selbst zusammenzuhalten und es bleiben mithin zwei übrig, die durch die Verwandtschaft anderer Atome noch gebunden werden können. Die Atomgruppe zeigt dann, weil sie mit zwei einbasischen Atomen eine Verbindung einzugehen im Stande ist, das Verhalten eines zweiatomigen Radicals.

Wenn drei zweibasische Atome in derselben Weise zusammentreten, — so also, dass immer je eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms gegen je eine des andern gebunden wird, so entsteht eine Atomgruppe, bei welcher von den sechs Verwandtschaftseinheiten der Atome vier verbraucht sind, um die drei Atome selbst zu vereinigen; desshalb ist z. B. die Gruppe $S\Theta_2$ (Sulfuryl) ein zweiatomiges Radical, d. h. sie hat noch zwei Verwandtschaftseinheiten übrig; sie verbindet sich z. B. mit 2 Atomen Chlor, um Chlorschwefelsäure $\overset{''}{S\Theta_2}.Cl_2$ zu erzeugen oder sie vertritt zwei Atome H in zwei Molecülen Wasser (d. h. sie sättigt die zwei Verwandtschaftseinheiten, welche vorher durch die beiden Wasserstoffatome gesättigt waren) und erzeugt so Schwefelsäurehydrat *).

*) Man kann sich diese Aneinanderlagerung der Atome durch eine graphische Darstellung versinnlichen, indem man die Basicität der Atome durch verschiedene Grösse derselben darstellt. Ein Grössenunterschied, der also nicht etwa Verschiedenheit der wirklichen Grösse der Atome ausdrücken soll, der vielmehr nur die Anzahl der chemischen Einheiten, welche ein Atom reprä-

266. Man sieht leicht, dass diese Art von Betrachtung von der Vorstellung ausgeht, dass in den Molecülen der chemischen Verbindungen der chemischen Anziehung der einzelnen Atome Rechnung getragen sein muss.

Sie führt bei consequenter Durchführung zu der Ansicht, dass einzelne Atome in isolirtem Zustand nicht möglich sind (vgl. 162); und dass ebenso keine Verbindungen möglich sind, bei welchen ein Theil der Verwandtschaft der die Verbindung zusammensetzenden Atome nicht durch die Verwandtschaft anderer Atome gebunden ist.

Sie lässt, mit andern Worten. nur *geschlossene Molecüle* als möglich, (oder wahrscheinlich) erscheinen; d. h. solche, bei welchen sämmtliche Affinitäten der einzelnen Atome gegen einander gebunden sind.

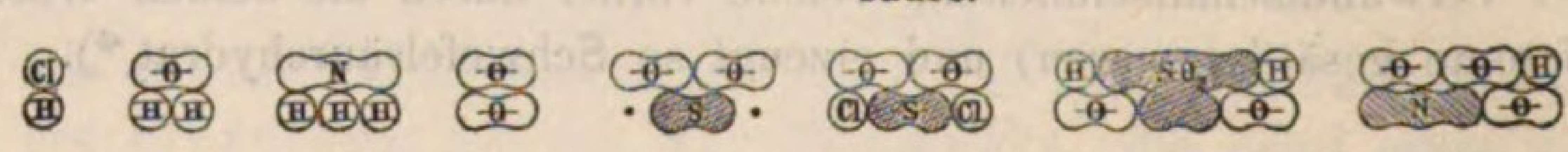
267. Die Betrachtung gibt so eine gewisse Erklärung von dem empirischen Gesetz der paaren Atomzahlen. Durch Betrachtung aller genau bekannten Verbindungen hat man nämlich gefunden, dass die Summe der zu einem Molecül vereinigten Atome stets durch eine paare Zahl ausgedrückt wird, wenn man dabei den Sauerstoff, Schwefel etc. (Θ, Ꞩ etc.) für 2 zählt *).

Die früher angestellten Betrachtungen zeigen, dass dabei der Stickstoff, der Phosphor und die übrigen dreiatomigen Elemente eigentlich für drei gezählt werden müssen. Da indess an der paaren oder unpaaren Natur der Summen nichts dadurch geändert wird, ob man diese Elemente mit 1 oder mit 3 in Rechnung bringt, so kann man der Bequemlichkeit wegen die Zahl 1 wählen. Man muss dabei im Auge behalten, dass man nicht eigentlich die Anzahl der Atome, sondern die Anzahl der vertretenen Wasserstoffatome, d. h. die Anzahl der chemischen Einheiten zählt. Das Gesetz heisst also eigentlich:

In jedem Molecüle einer chemischen Verbindung wird die Summe der chemischen Einheiten der das Molecül zusammensetzenden Atome durch eine paare Zahl ausgedrückt.

sentirt, also die Anzahl der Wasserstoffatome denen es äquivalent ist, darstellt. Die folgenden Beispiele sind ohne weitere Bemerkung verständlich.

Salzsäure.	Wasser.	Ammoniak.	Sauerstoff.	Radical Sulfuryl.	Chlorschwefelsäure.	Schwefelsäurehydrat.	Salpetersäure.



*) Schreibt man den Sauerstoff = O = 8, den Schwefel = S = 16 etc., so werden beide natürlich als 1 in Rechnung gebracht. Das Gesetz der paaren Atomzahl ist älter als die Annahme der neuen Atomgewichte; und gerade das Auffinden dieses Gesetzes und die Wahrnehmung, dass die Anzahl der Sauerstoffatome allein ebenfalls eine paare ist, gab den ersten Anstoss zur Umänderung der Atomgewichte. Vgl. §. 138.

Dabei muss, der vorhin (§. 266) gegebenen Anschauung nach, streng genommen noch die Einschränkung gemacht werden: und zwar ist diese Summe mindestens doppelt so gross als die Basicität des höchstatomigen Elementes.

268. Man sieht leicht, dass aus dem Gesetz der paaren Atomzahl und mehr noch aus den eben (§. 265) entwickelten Ansichten über die Constitution der Radicale, die Basicität der Radicale (§. 197) bestimmt, oder dass wenigstens hergeleitet werden kann, ob ein Radical einer paaren oder unpaaren Anzahl von Wasserstoffatomen äquivalent ist.

Ein Radical, bei welchem die Summe der chemischen Einheiten der es zusammensetzenden Elemente eine paare ist, ist stets zweibasisch; ein Radical, bei welchem diese Summe unpaar ist, ist einbasisch oder dreibasisch, z. B.:

Radical der Schwefelsäure: $S\Theta_2 = 2 + 2.2 = 6$

ist 2atomig: $S\Theta_2.Cl_2$ und $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$,

Radical der Salpetersäure: $N\Theta_2 = 3 + 2.2 = 7$

ist 1atomig: $N\Theta_2.Ag$ und $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$,

Radical der Phosphorsäure: $P\Theta = 3 + 2 = 5$

ist 3atomig: $P\Theta.Cl_3$ und $\left.\begin{matrix}P\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$.

Chemische Natur des Kohlenstoffs und Constitution der kohlenstoffhaltigen Verbindungen.

269. In allen seitherigen Betrachtungen sind die kohlenstoffhaltigen Verbindungen nur als Verbindungen kohlenstoffhaltiger Radicale angesehen worden. Es ist jetzt nöthig, die Betrachtungen auch auf die Constitution dieser Radicale auszudehnen, um die Eigenthümlichkeiten ihres Verhaltens aus der Natur ihrer Bestandtheile herleiten zu können.

Wenn man sich eine Vorstellung darüber bilden will, wie die einzelnen Atome innerhalb einer kohlenstoffhaltigen Atomgruppe sich gegenseitig binden, so ist es vor allem nöthig, sich eine Vorstellung zu bilden über die chemische Natur des Kohlenstoffs.

270. Betrachtet man nun die einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs, aus welchen offenbar am ehesten Schlüsse über die chemische Natur dieses Elementes hergeleitet werden können, nämlich:

Grubengas	ΘH_4
Methylchlorid . . .	ΘH_3Cl
Chloroform	ΘHCl_3
Chlorkohlenstoff . .	ΘCl_4

Kohlensäure . . .	$ƟƟ_2$
Phosgengas	$ƟƟCl_2$
Schwefelkohlenstoff .	$ƟS_2$
Blausäure	$ƟNH$
Chlorcyan	$ƟNCl$ etc.,

so fällt es auf, dass mit der Menge Kohlenstoff, welche früher (§. 165) als die geringst mögliche, d. h. als Atom erkannt wurde, stets vier Atome eines einatomigen oder zwei Atome eines zweiatomigen Elementes verbunden sind; dass allgemein: die Summe der chemischen Einheiten der mit einem Atom Kohlenstoff (= Ɵ) verbundenen Atome = 4 ist.

Dies führt uns zu der Ansicht, dass der Kohlenstoff vieratomig oder vierbasisch ist *) (vergl. §. 188).

271. Die einfachsten Combinationen, welche der Kohlenstoff mit den Elementen der drei anderen Gruppen (§. 188) zu bilden vermag, sind demnach:

$$IV + 4.I \qquad IV + (II + 2.I) \qquad IV + 2.II \qquad IV + (III + I)$$

oder in einfachen Beispielen **):

$ƟH_4$	$ƟƟCl_2$	$ƟƟ_2$	$ƟNH$
$ƟH_3Cl$		$ƟS_2$	$ƟNCl$.
$ƟHCl_3$			
$ƟCl_4$			

*) Es darf indessen nicht ohne Erwähnung bleiben, dass zwei Verbindungen: das Kohlenoxyd (ƟƟ) und das freilich noch nicht mit voller Sicherheit nachgewiesene Kohlensulfür (ƟS), mit dieser Ansicht nicht in Uebereinstimmung stehen; wenigstens nicht, wenn man nach §. 266 nur geschlossene Atomgruppen annehmen will. — Da die Anschauung indessen von der Zusammensetzung der bei weitem grössten Anzahl von Kohlenstoffverbindungen eine gewisse Rechenschaft gibt, so kann sie wohl als ein der Wahrheit naheliegender Ausdruck betrachtet werden. Jedenfalls bietet sie als Hülfsmittel der Betrachtung mancherlei Vortheile dar.

**) Eine graphische Darstellung ähnlich der §. 266 schon gebrauchten dient vielleicht zur Erleichterung des Verständnisses. Dabei muss indess wiederholt darauf aufmerksam gemacht werden, dass die gezeichnete Grösse der Atome nicht die wirklichen Grössenverhältnisse, vielmehr nur die Basicität derselben, und dass die Stellung der einzelnen Atome in keiner Weise die relative Stellung derselben im Raum ausdrücken soll.

Grubengas. Methylchlorid. Phosgengas. Kohlensäure. Blausäure.



Für Substanzen, welche eine grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen 272.
im Molecül enthalten, muss man annehmen, dass die verschiedenen Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise aneinandergelagert sind, wie dies oben (§. 265) von den Atomen anderer Elemente (von Sauerstoff und Schwefel z. B. bei Bildung von $S\Theta_2$) angenommen wurde.

Der einfachste und desshalb wahrscheinlichste Fall einer solchen 273.
Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun offenbar der, dass eine Verwandtschaftseinheit des einen Kohlenstoffatoms mit einer Verwandtschaftseinheit des andern in Verbindung tritt. Von den 2 × 4, also 8 Verwandtschaftseinheiten der zwei Kohlenstoffatome werden also zwei verwendet, um die beiden Atome selbst zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 Verwandtschaftseinheiten übrig, die durch die Verwandtschaft anderer Atome gebunden werden können. Mit anderen Worten eine Gruppe von 2 in der Weise aneinandergelagerten Wasserstoffatomen wird 6 basisch oder 6 atomig sein; sie wird mit 6 Atomen eines einatomigen Elementes eine Verbindung bilden oder überhaupt mit soviel Atomen, dass die Summe der chemischen Einheiten dieser = 6 ist.

In der That besitzen die einfachsten Verbindungen, welche 2 Atome Kohlenstoff enthalten, eine solche Zusammensetzung, z. B.:

Aethylwasserstoff	Θ_2H_6
Aethylchlorid	Θ_2H_5Cl
Elaylchlorid	$\Theta_2H_4Cl_2$
$1^1/_2$ Chlorkohlenstoff . . .	Θ_2Cl_6
Aldehyd	$\Theta_2H_4\Theta$
Acetylchlorid	$\Theta_2H_3\Theta Cl$
Chloral	$\Theta_2Cl_3\Theta H$
Glycolid	$\Theta_2H_2\Theta_2$
Acetonitril	Θ_2H_3N
Cyan	Θ_2N_2.

Treten mehr als zwei Atome Kohlenstoff zusammen, so können die 274.
neu hinzutretenden sich in derselben Weise anlagern, wiederum also so, dass $^1/_4$ der Verwandtschaftskraft des einen Atoms durch $^1/_4$ der Verwandtschaft eines anderen gebunden wird. Für jedes neu hinzutretende Kohlenstoffatom wird also die Basicität der Gruppe um zwei Einheiten erhöht.

Die Anzahl der mit n Atomen Kohlenstoff verbundenen Wasserstoffatome z. B. (oder allgemein: chemischen Einheiten) wird also ausgedrückt durch:

$$2 + n\,(4 - 2) = 2 + 2\,n$$

Verbindungen von 3 Atomen Kohlenstoff enthalten also so viel Atome anderer Elemente, dass die Summe der chemischen Einheiten dieser = 8 ist. Für Verbindungen von 4 Atomen Kohlenstoff ist diese Summe = 10; bei 5 Atomen Kohlenstoff = 12; z. B.:

Butylwasserstoff . . .	Θ_4H_{10}	Amylwasserstoff . . .	Θ_5H_{12}
Butylchlorid	Θ_4H_9Cl	Amylchlorid	$\Theta_5H_{11}Cl$
Butylenchlorid . . .	$\Theta_4H_8Cl_2$	Amylenchlorid	$\Theta_5H_{10}Cl_2$
Butyronitril	Θ_4H_7N	Valeronitril	Θ_5H_9N
Butyraldid	$\Theta_4H_8\Theta$	Valeraldid	$\Theta_5H_{10}\Theta$
Butyrylchlorid . . .	$\Theta_4H_7\Theta Cl$	Valerylchlorid	$\Theta_5H_9\Theta Cl$
Bernsteinsäureanhydrid	$\Theta_4H_4\Theta_3$	Angelicasäure	$\Theta_5H_8\Theta_2$
Succinylchlorid . . .	$\Theta_4H_4\Theta_2Cl_2$	Brenzweinsäureanhydrid	$\Theta_5H_6\Theta_3$.

275. Bei den seither betrachteten Beispielen wurde angenommen, dass alle mit der Kohlenstoffgruppe verbundenen Atome durch die Verwandtschaftskraft des Kohlenstoffs festgehalten sind. Man kann sich aber eben so gut denken, dass mehratomige Elemente (Θ, N etc.) sich so an die Kohlenstoffgruppe anlagern, dass nur ein Theil der Verwandtschaftskraft dieser mehratomigen Elemente, nur eine der zwei Einheiten des Sauerstoffs z. B. oder nur eine der drei Einheiten des Stickstoffs durch den Kohlenstoff gebunden sind, so dass bei dem Sauerstoff noch eine, bei dem Stickstoff noch 2 Verwandtschaftseinheiten übrig bleiben, die noch durch andere Atome gebunden werden können. Diese anderen Atome werden also durch Vermittlung des Sauerstoffs oder des Stickstoffs mit der Kohlenstoffgruppe zusammengehalten und stehen mit dieser nur *indirect* in Verbindung *).

Eine solche indirecte Vereinigung wird durch die typische Schreibweise der Formeln bis zu einem gewissen Grad ausgedrückt:

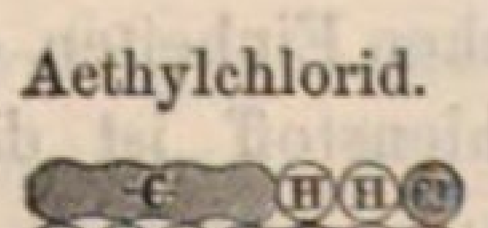
Aethylwasserstoff.	Alkohol.	Aethylamin.
Θ_2H_6	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N.$

Betrachtet man solche Verbindungen wesentlich in Bezug auf die sich so an die Kohlenstoffgruppe anlagernden Atome, so erscheint diese kohlenstoffhaltige Gruppe als Radical, und wir sagen: das Radical vertritt ein Atom Wasserstoff, weil es ebenso gut die eine Verwandtschaftseinheit des Sauerstoffs oder des Stickstoffs sättigt wie ein Atom Wasserstoff dies thun könnte.

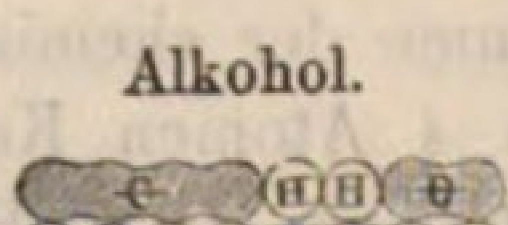
Ganz in derselben Weise können durch mehratomige Elemente auch

*) Die graphische Darstellung lässt dies Verhältniss deutlicher erkennen:

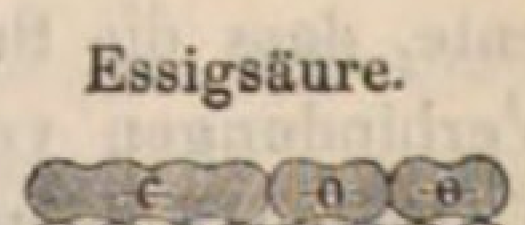
Aethylchlorid.



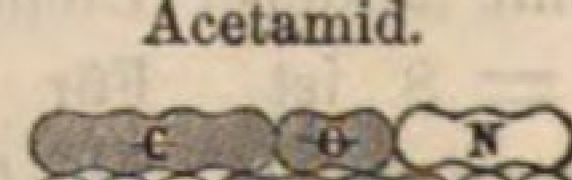
Alkohol.



Essigsäure.



Acetamid.



mehrere, (bei Sauerstoff zwei, bei Stickstoff selbst drei) kohlenstoffhaltige Gruppen zusammengehalten werden *).

Ameisensäure-methyläther.	Aether.	Triäthylamin.
$\left.\begin{matrix}CH_3\\ CHO\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\ C_2H_5\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}N.$

Bei solchen Verbindungen steht also der Kohlenstoff der verschiedenen kohlenstoffhaltigen Gruppen nicht in directer Verbindung und die Substanz spaltet sich desshalb leicht so, dass die verschiedenen Kohlenstoffgruppen sich wieder loslösen.

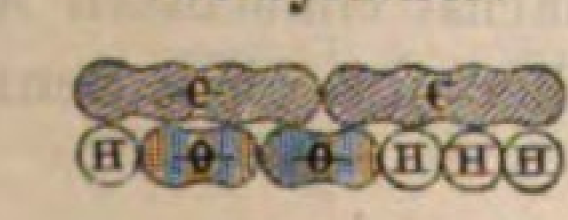
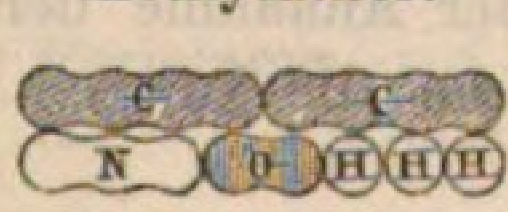
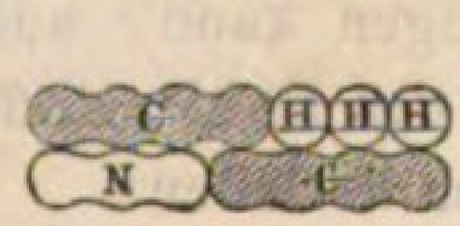
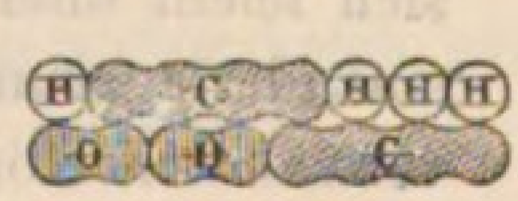
In anderen Fällen wird die Vereinigung zweier Kohlenstoffgruppen 276.
durch directe Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome vermittelt (z. B. bei dem durch Einwirkung von Methylchlorid auf Cyankalium entstehenden Cyanmethyl), die Verbindung zeigt dann keine Neigung mehr in die zwei ursprünglichen Gruppen zu zerfallen, verhält sich vielmehr wie die Verbindung eines einzigen Kohlenstoffradicals (das Cyanmethyl z. B. wie Acetonitril) *).

Wenn man diejenigen Verbindungen mit einander vergleicht, welche 277.
eine gleich grosse Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül enthalten und die durch einfache Metamorphose aus einander entstehen können, so kommt man zu der Ansicht, dass in ihnen diese Kohlenstoffatome auf dieselbe Weise aneinandergelagert sind und dass nur die mit derselben Kohlenstoffgruppe verbundenen anderen Elemente wechseln. Bei solchen Metamorphosen bleibt also, so zu sagen, das Kohlenstoffskelet der Verbindung unangegriffen, aber die um dieses Skelet angelagerten Atome werden durch andere ersetzt u. s. w. Z. B.:

Alkohol.	Chloräthyl.	Aldehyd.	Essigsäure.	Glycolsäure.	Oxalsäure.
C_2H_6O	C_2H_5Cl	C_2H_4O	$C_2H_4O_2$	$C_2H_4O_3$	$C_2H_2O_4$.

Eine Betrachtung der homologen Körper dagegen führt zu der An- 278.
nahme, dass in ihnen alle Kohlenstoffatome, gleichgültig wieviel deren im Molecül enthalten sein mögen, in analoger Weise, also gewissermassen nach demselben Symmetriegesetz, aneinander gelagert sind. Bei tiefer eingreifenden Zersetzungen, bei welchen das Kohlenstoffskelet selbst angegriffen wird und in Bruchstücke zerfällt, zeigt dann jedes Bruchstück dieselbe Lagerung der Kohlenstoffatome; desshalb sind die Zersetzungsproducte

*) Ameisensäure-methyläther. Cyansäure-methyläther. Cyanmethyl. Essigsäure.

mit der angewandten Substanz homolog oder wenigstens aus einem mit ihr homologen Körper durch einfache Metamorphose ableitbar.

So gibt z. B. die Stearinsäure bei der Oxydation die mit ihr homologen Säuren: Caprylsäure, Oenanthylsäure, Capronsäure u. s. f. und gleichzeitig die aus diesen fetten Säuren sich ableitenden: Korksäure, Bernsteinsäure, Oxalsäure u. s. w.

Kohlenstoffreichere Verbindungen.

279. In einer sehr grossen Anzahl organischer Verbindungen können die Kohlenstoffatome so aneinander gelagert angenommen werden, wie es im Vorigen (§. 273) angegeben wurde; so also, dass $^1/_4$ der Verwandtschaft des einen Atoms durch eben so viel der Verwandtschaft des anderen gebunden wird. Viele organische Substanzen enthalten indess eine im Vergleich zur Summe der übrigen Atome verhältnissmässig grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen; so dass man in ihnen eine dichtere Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome annehmen muss.

Das Benzol enthält z. B.: Θ_6H_6 und alle seine Abkömmlinge zeigen, ebenso wie die ihm homologen Kohlenwasserstoffe und ihre Derivate, einen solchen höheren Kohlenstoffgehalt, der sie charakteristisch von allen dem Aethyl verwandten Körpern unterscheidet *).

Das Naphtalin enthält noch mehr Kohlenstoff, es ist $\Theta_{10}H_8$; man muss in ihm den Kohlenstoff in noch mehr verdichteter Form, die einzelnen Kohlenstoffatome also noch enger aneinander gelagert annehmen.

280. Vergleicht man diese kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe: das Benzol und seine Homologen und das Naphtalin, mit den Kohlenwasserstoffen der Alkoholgruppe: dem Aethylen und seinen Homologen, mit welchen sie in vieler Beziehung Analogie zeigen:

Aethylen.	Propylen.	Butylen.	Amylen.
Θ_2H_4	Θ_3H_6	Θ_4H_8	Θ_5H_{10}
	Benzol.	Toluol.	Xylol.
	Θ_6H_6	Θ_7H_8	Θ_8H_{10}
		Naphtalin.	
		$\Theta_{10}H_8$	

so zeigt sich, dass die Kohlenwasserstoffe der zweiten Reihe stets drei Atome Kohlenstoff mehr enthalten wie diejenigen der ersten, welche gleichviel Wasserstoffatome enthalten. Man hat:

*) Gerade so wie die Annahme der einfachstmöglichen Aneinanderlagerung vierbasischer Kohlenstoffatome von der Zusammensetzung aller dem Alkohol verwandten Körper eine gewisse Rechenschaft gibt, so lassen sich, wovon man sich leicht überzeugen kann, aus der Annahme der nächst einfachsten Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome die Formeln aller mit dem Benzol verwandten Körper herleiten.

Propylen.				Benzol.
Θ_3H_6	$+$	Θ_3	$=$	Θ_6H_6 etc.

Ebenso enthält das Naphtalin drei Atome Kohlenstoff mehr, wie derjenige Kohlenwasserstoff der zweiten Reihe, welcher gleichviel Atome Wasserstoff enthält; man hat:

Toluol.				Naphtalin.
Θ_7H_8	$+$	Θ_3	$=$	$\Theta_{10}H_8$.

Die drei Reihen von Kohlenwasserstoffen können durch die allgemeinen Formeln ausgedrückt werden:

Homologe des Aethylens . .	Θ_n	$H_{2.n}$
Homologe des Benzols . . .	Θ_{n+3}	$H_{2.n}$
Naphtalin	$\Theta_{n+2.3}$	$H_{2.n}$ *).

Es scheint demnach, als ob dieselbe Art von dichterer Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome, die das Benzol und seine Homologen von

*) In neuester Zeit ist von Fritsche im Steinkohlentheer ein Kohlenwasserstoff aufgefunden worden, von der Formel $\Theta_{14}H_{10}$. Dieser Kohlenwasserstoff schliesst sich den drei Reihen an mit der Formel: $\Theta_{n+3.3}\ H_{2.n}$. Er verhält sich zu dem Naphtalin genau so wie dieses zum Benzol und wie das Benzol zum Aethylen; man hat:

Aethylen.				Benzol.
Θ_2H_4	$+$	Θ_4H_2	$=$	Θ_6H_6
Benzol.				Naphtalin.
Θ_6H_6	$+$	Θ_4H_2	$=$	$\Theta_{10}H_8$
Naphtalin				
$\Theta_{10}H_8$	$+$	Θ_4H_2	$=$	$\Theta_{14}H_{10}$.

Er steht also zu dem, freilich noch unbekannten, nächst höheren Homologen des Naphtalins, welches die Zusammensetzung $\Theta_{11}H_{10}$ haben würde, in derselben Beziehung wie das Naphtalin zum Toluol, oder wie das Benzol zum Propylen, d. h. er enthält geradezu drei Atome Kohlenstoff mehr.

Stellt man die bis jetzt bekannten Kohlenwasserstoffe dieser vier Reihen zusammen:

Θ_2H_4	Θ_3H_6	Θ_4H_8	Θ_5H_{10}	etc.
—	Θ_6H_6	Θ_7H_8	Θ_8H_{10}	etc.
—	—	$\Theta_{10}H_8$	—	
—	—	—	$\Theta_{14}H_{10}$,	

so sieht man, dass die Anfangsglieder jeder tiefer stehenden (kohlenstoffreicheren) Reihe zurücktreten, so dass sie sich von dem Anfangsglied der nächst kohlenstoffärmeren Reihe um Θ_4H_2 unterscheiden, welches sie mehr enthalten. Eine Beziehung, auf die von Fritsche schon aufmerksam gemacht worden ist. —

den Homologen des Aethylens unterscheidet, sich bei dem Naphtalin wiederhole und als ob es drei Klassen von Kohlenstoffverbindungen gäbe, die schon durch die Art der Lagerung der Kohlenstoffatome von einander unterschieden sind.

281. Besonders bemerkenswerth ist dabei noch, dass niemals durch einfache Metamorphose aus einem Körper der zweiten Klasse (Benzol etc.) eine Verbindung der ersten Klasse (Alkohol u. s. w.) erhalten werden kann; die allereinfachsten Kohlenstoffverbindungen abgerechnet, die durch tiefer gehende Oxydation z. B. erzeugt werden. Ebenso ist es bis jetzt nicht gelungen durch einfache Metamorphose aus einer kohlenstoffärmeren Substanz eine jener kohlenstoffreicheren Verbindungen herzuleiten. Dagegen entstehen bei der zerstörenden Einwirkung der Hitze aus einer grossen Anzahl selbst der allereinfachsten Körper der kohlenstoffärmeren Klasse von Verbindungen, Substanzen, welche der durch höheren Kohlenstoffgehalt ausgezeichneten Körperklasse angehören. Es scheint, als ob die Einwirkung starker Hitze den Kohlenstoff zu solcher dichteren Aneinanderlagerung besonders geneigt mache.

So entsteht z. B. wenn Alkohol oder Essigsäure durch stark glühende Röhren geleitet wird neben andern Producten auch: Benzol, Carbolsäure und selbst Naphtalin. Für viele der kohlenstoffreicheren Substanzen dienen die Producte der trockenen Destillation (von Holz, Steinkohlen etc.) als Haupt- bisweilen sogar als einziges Material der Darstellung (vgl. Benzol, Carbolsäure, Kreosot, Naphtalin etc.)

Kohlenstoffhaltige Radicale.

282. Von den kohlenstoffhaltigen Radicalen, deren Constitution im vorhergehenden besprochen wurde, gilt alles was früher (besonders §. 239—250) von den Radicalen im Allgemeinen bemerkt wurde. Da sie indess für die organische Chemie von besonderer Wichtigkeit sind, scheint es geeignet hier einzelnes nochmals zusammenzufassen.

283. Die kohlenstoffhaltigen Radicale sind ebensowenig, wie die andern Radicale, in sich enger geschlossene und absolut unveränderliche Atomgruppen; sie sind vielmehr selbst in mannigfacher Weise veränderlich (vgl. §. 239).

284. Bei vielen dieser Veränderungen bleibt die Kohlenstoffgruppe selbst unangegriffen und nur die um sie angelagerten Atome werden gegen andere ausgetauscht (§. 277).

Oftmals tritt dabei an die Stelle einer gewissen Anzahl von Wasserstoffatomen eine eben so grosse Anzahl von Chlor-, Brom- oder Jodatomen (oder von dem dem Chlor analogen Radical $N\Theta_2$), so entstehen die eigentlichen Substitutionsproducte (§. 128).

285. In anderen Fällen wird der Wasserstoff durch eine äquivalente Menge Sauerstoff vertreten; also immer je zwei Atome Wasserstoff gegen ein

Atom Sauerstoff; so entstehen aus den Radicalen der Alkohole die Radicale der Säuren. Z. B.:

Aus Aethylalkohol.	Essigsäure.		
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$		
Aus Glycol.	Glycolsäure	und	Oxalsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$		$\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$
Aus Glycerin.	Glycerinsäure.		
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_3\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$		

Während bei diesen Metamorphosen die Summe der chemischen Einheiten dieselbe bleibt, und in Folge davon auch die Basicität des Radicals; findet bei anderen Metamorphosen eine tiefere Veränderung statt. Die Kohlenstoffgruppe selbst bleibt zwar unangegriffen, aber die Anzahl der mit ihr verbunden bleibenden Atome (chemischen Einheiten) wird verändert; in diesem Falle ändert, wie gleich gezeigt werden soll, das Radical seine Basicität. 286.

In noch anderen Fällen geht die Zersetzung noch weiter, so dass die Kohlenstoffgruppe selbst Veränderungen erleidet. Dabei kommt es verhältnissmässig häufig vor, dass nur **ein** Kohlenstoffatom entzogen wird und in Form von Kohlensäure, von Grubengas, Chloroform etc. austritt, während alle übrigen Kohlenstoffatome vereinigt bleiben. 287.

Solche Zersetzungen finden häufig bei trockener Destillation statt. Viele der so genannten Brenzsäuren oder Pyrosäuren werden auf diese Weise, unter Austritt von Kohlensäure erzeugt. Z. B.:

Aconitsäure. — Itaconsäure.

$$\Theta_6H_6\Theta_6 \quad - \quad \Theta\Theta_2 \quad = \quad \Theta_5H_6\Theta_4.$$

Gallussäure. — Pyrogallussäure.

$$\Theta_7H_6\Theta_5 \quad - \quad \Theta\Theta_2 \quad = \quad \Theta_6H_6\Theta_3.$$

Terebinsäure. — Brenzterebinsäure.

$$\Theta_7H_{10}\Theta_4 \quad - \quad \Theta\Theta_2 \quad = \quad \Theta_6H_{10}\Theta_2.$$

Während bei diesen Reactionen die **meisten** Kohlenstoffatome in ihrer ursprünglichen Vereinigung bleiben und ein verhältnissmässig kleines Stück der Gruppe abgelöst wird; zerfällt bei anderen Reactionen die Kohlenstoffgruppe förmlich in Bruchstücke; so dass die verschiedenen gleichzeitig auftretenden Zersetzungsproducte alle mehrere Atome Kohlenstoff im Molecül enthalten (vgl. auch §. 278). Z. B.:

Weinsäure.				Essigsäure.		Oxalsäure.
$C_4H_6O_6$			=	$C_2H_4O_2$	+	$C_2H_2O_4$.

Citronensäure.				Essigsäure.		Oxalsäure.
$C_6H_8O_7$	+	H_2O	=	$2\ C_2H_4O_2$	+	$C_2H_2O_4$.

Oelsäure.				Palmitinsaures Kali.		Essigsaures Kali.		
$C_{18}H_{34}O_2$	+	$2\ KHO$	=	$C_{16}H_{31}KO_2$	+	$C_2H_3KO_2$	+	H_2.

Veränderungen der Art, bei welchen also aus einem kohlenstoffhaltigen Radical durch Zerstörung mehrere andere kohlenstoffhaltige Radicale erzeugt werden, sind verhältnissmässig häufig und können in mannigfacher Weise hervorgebracht werden. Weit seltener gelingt es, umgekehrt, eine Aneinanderlagerung zweier kohlenstoffhaltiger Radicale in der Weise hervorzubringen, dass beide Gruppen nachher das Verhalten eines einzigen Radicales zeigen.

Die bemerkenswerthesten Beispiele dieser Art sind die Cyanverbindungen vieler Radicale, z. B. der Alkoholradicale, aus welchen bei Einwirkung von Kalihydrat unter Bildung von Ammoniak eine Säure entsteht, die den Kohlenstoff des Cyans und den des Alkoholradicals enthält (vgl. §. 276). Z. B.:

Cyanäthyl.				Propionsaures Ammoniak.
$CN \cdot C_2H_5$	+	$2\ H_2O$	=	$C_3H_5(H_4N)O_2$.

Hierher gehört auch die §. 260 schon erwähnte Bildung von Propionsäure bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumäthyl:

Natriumäthyl.		Kohlensäure.		Propionsaures Natron.
$Na \cdot C_2H_5$	+	CO_2	=	$C_3H_5NaO_2$.

Basicität der kohlenstoffhaltigen Radicale.

288. Unter den kohlenstoffhaltigen Radicalen sind, wie in früheren Betrachtungen mehrfach gezeigt wurde, viele einatomig, andere zweiatomig, andere dreiatomig (§. 230 etc.). Wie bei den kohlenstofffreien Radicalen (§. 268), so kann auch bei den kohlenstoffhaltigen die Basicität bis zu einem gewissen Grad wenigstens aus der Zusammensetzung hergeleitet werden.

Da nämlich nach dem Gesetz der paaren Zahlen (§. 267) in jeder chemischen Verbindung die Summe der chemischen Einheiten eine paare Zahl sein muss, so müssen zunächst alle die Radicale, bei welchen die Summe der chemischen Einheiten der das Radical zusammensetzenden Atome eine unpaare Zahl ist, unpaarbasisch (einbasisch oder drei-

basisch) sein; ebenso müssen alle die Radicale, bei welchen diese Summe eine paare ist, paarbasisch (z. B. zweibasisch) sein *).

Mit etwas grösserer Genauigkeit kann die Basicität der kohlenstoff- 289.
haltigen Radicale aus den §. 274 gegebenen Betrachtungen hergeleitet werden. Da nämlich eine Gruppe von n in einfachster Weise aneinandergelagerten Kohlenstoffatomen 2 n + 2 Atome Wasserstoff zu binden vermag, so wird ein Radical von der Form: Θ_nH_{2n+1} (oder ein von diesem durch Vertretung einer gewissen Anzahl von Wasserstoffatomen durch eine äquivalente Menge anderer Atome sich ableitendes Radical) einbasisch sein.

Ebenso ist ein Radical von der Form Θ_nH_{2n} zweibasisch; ein Radical von der Form Θ_nH_{2n-1} dreibasisch **).

Dies ist denn auch in der That der Fall; nur zeigt sich das bemerkenswerthe Verhalten, dass die Radicale der dritten Form (Θ_nH_{n-1}) auch noch einbasisch vorkommen, ohne dass man sich darüber eine bestimmte Rechenschaft zu geben im Stande ist.

So ist z. B. das Radical Θ_3H_5 einbasisch in dem Allylalkohol, dreibasisch im Glycerin; ebenso ist das von diesem Radical sich herleitende sauerstoffhaltige Radical $\Theta_3H_3\Theta$ einbasisch in der Acrylsäure, dreibasisch in der Glycerinsäure.

*) Da bei den kohlenstoffhaltigen Radicalen, der vieratomigen Natur des Kohlenstoffs wegen, die Summe der chemischen Einheiten der Kohlenstoffatome selbst stets eine paare Zahl ist, so genügt es, die chemischen Einheiten der mit dem Kohlenstoff verbundenen Atome zu zählen.

**) Man kennt jetzt schon einige Körper, in welchen vieratomige kohlenstoffhaltige Radicale angenommen werden müssen. So entsteht z. B. (nach Debus) aus Glyoxal = $\Theta_2H_2\Theta_2$ durch Einwirkung von Ammoniak eine Base, das Glycosin = $\Theta_6H_6N_4$, welches als 4 zu Einem Molecül vereinigte Ammoniakmolecüle betrachtet werden kann, in welchen die 12 Wasserstoffatome durch dreimal das vieratomige Radical Θ_2H_2 ersetzt sind; das Glyoxal selbst verhält sich in dieser Reaction wie die dem Typus $2\,H_2\Theta$ zugehörige Verbindung dieses vieratomigen Radicals:

Glyoxal.	Glycosin.
$\overset{IV}{\Theta_2H_2}.\Theta_2$	$N_4\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_2H_2}\\ \overset{IV}{\Theta_2H_2}\\ \overset{IV}{\Theta_2H_2}\end{matrix}\right.$

Vergleicht man dieses Radical mit den oben angeführten, so sieht man, dass es sich derselben Reihe anschliesst; man hat:

Θ_nH_{2n+1}	z. B.	Θ_2H_5	einbasisch
Θ_nH_{2n}	„	Θ_2H_4	zweibasisch
Θ_nH_{2n-1}	„	Θ_2H_3	dreibasisch
Θ_nH_{2n-2}	„	Θ_2H_2	vierbasisch.

Allylalkohol.	Glycerin.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_3H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$
Acrylsäure.	Glycerinsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_3H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_3\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$

In derselben Weise ist das Radical $As(\Theta H_3)_2$ einbasisch im Kakodylchlorid und den meisten Kakodylverbindungen, dagegen dreibasisch im Kakodyltrichlorid und der Kakodylsäure *):

Kakodylchlorid.	Kakodyltrichlorid.	Kakodylsäure.
$\overset{\prime}{As(\Theta H_3)_2}.Cl$	$\overset{\prime\prime\prime}{As(\Theta H_3)_2}.Cl_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{As(\Theta H_3)_2}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Die Radicale der kohlenstoffreicheren Verbindungen zeigen in Bezug auf Basicität ganz dieselben Beziehungen. Man hat z. B.:

$\Theta_n + 3\,H_{n+1}$ — einbasisch
$\Theta_n + 3\,H_n$ — zweibasisch
$\Theta_n + 3\,H_{n-1}$ — dreibasisch und gleichzeitig (sogar häufiger) einbasisch.

Einfluss der relativen Stellung der Atome.

290. Es ist seither besonderes Gewicht darauf gelegt worden, dass die Eigenschaften der einzelnen Elemente die chemische Natur der Radicale und die der Verbindungen veranlassen. Es muss jetzt beigefügt werden, dass offenbar auch die relative Stellung der einzelnen Atome von wesentlichem Einfluss auf die Natur der Verbindungen ist. Es ist zwar bis jetzt nicht möglich, über die relative Stellung der einzelnen Atome einer Verbindung eine einigermassen begründete Ansicht aufzustellen, aber die Verschiedenheit der Eigenschaften völlig gleich zusammengesetzter Körper, von welchen nachher specieller die Rede sein soll,

*) Eben so wie die einatomigen Radicale in andern Verbindungen dreiatomig sein können, so können Atomgruppen, die in einigen Verbindungen die Rolle zweiatomiger Radicale spielen, in andern das Verhalten vieratomiger Radicale zeigen. Z. B.:

Zweiatomig.		Vieratomig.	
Arsenmonomethylbichlorid.	Arsenmonomethyloxyd.	Arsenmonomethyltetrachlorid.	Arsenmonomethylsäure.
$\overset{\prime\prime}{As(\Theta H_3)}.Cl_2$	$\overset{\prime\prime}{As(\Theta H_3)}.\Theta$	$\overset{IV}{As(\Theta H_3)}.Cl_4$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{As(\Theta H_3)}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3.$

zeigt deutlich, dass die relative Stellung der Atome von wesentlichem Einfluss auf die Natur der Verbindung sein muss.

Man findet ausserdem, dass ein und dasselbe Element (das Chlor z. B.) vielen Verbindungen mit ausnehmender Leichtigkeit entzogen wird, während es in andern Verbindungen der Einwirkung derselben Stoffe mit besonderer Hartnäckigkeit widersteht.

Das Chlor (und ebenso das Brom oder Jod etc.) der Substitutionsproducte wird z. B. in den meisten Fällen durch einwirkende Substanzen nicht entzogen, während die übrigen Chlorverbindungen verhältnissmässig leicht doppelte Zersetzung zeigen.

Man möchte sagen, dass in solchen Fällen das Chlor sich an einer für den einwirkenden Stoff unzugänglichen Stelle, gewissermassen im Inneren der Substanz befindet; während es bei den meisten Körpern (den Chloriden) an leicht angreifbarer Stelle befindlich und so der Wirkung der einwirkenden Substanz ausgesetzt ist.

Diese eigenthümlichen Verbindungen des Chlors (Broms etc.), in welchen es durch doppelte Zersetzung nicht entzogen, also durch die gewöhnlichen Reagentien nicht angezeigt wird, sind zu häufig als dass es nöthig erschiene hier Beispiele aufzuführen. Es mag nur daran erinnert werden, dass dieses eigenthümlichen Verhaltens wegen zur Analyse einer chlorhaltigen organischen Substanz meistens eine vollständige Zerstörung der organischen Verbindung nöthig ist (vgl. §. 41).

Dass auch die des doppelten Austausches fähigen Chloride etc. ungleich leicht, zum Theil nur sehr schwierig zersetzt werden und dass dies von der Zusammensetzung und Natur des mit dem Chlor verbundenen Radicals abhängig ist, ist früher (§. 212) schon hervorgehoben worden.

Auf einzelne Eigenthümlichkeiten, dass z. B. ein als Chlorid erzeugter Körper bei gewissen Zersetzungen das Verhalten eines Chlorsubstitutionsproductes zeigt oder dass umgekehrt ein Körper, der seiner Bildung nach als Substitutionsproduct erscheint, das Verhalten eines Chlorides zeigt etc., soll nachher aufmerksam gemacht werden.

Dieser Einfluss der relativen Stellung der Atome zeigt sich schon 291.
bei den allereinfachsten Verbindungen. Von den 6 Atomen Wasserstoff des Alkohols ist z. B. ein Atom durch Metalle oder auch durch Radicale und zwar besonders leicht durch saure (chlorähnliche) Radicale vertretbar; während die 5 andern durch dieselben Radicale nicht ersetzt werden können. Die 6 Wasserstoffatome des Alkohols sind also nicht gleichwerthig und es ist offenbar der Einfluss der Stellung dieser Wasserstoffatome in Beziehung auf die übrigen Atome, der diese ungleiche Natur veranlasst.

Ebenso sind die 4 Wasserstoffatome der Essigsäure nicht gleichwerthig. Das eine wird mit besonderer Leichtigkeit durch Metalle vertreten, die drei anderen können nicht durch Metalle, dagegen durch Chlor ersetzt werden. Auch hier ist die relative Stellung der Wasserstoffatome die Ursache dieses ungleichen Verhaltens. Das eine Wasserstoffatom liegt in der Atomgruppe in der Nähe der beiden Sauerstoffatome und wird

desshalb leicht durch Metalle vertreten; die drei anderen sind an die Kohlenstoffgruppe angelagert und zeigen darum ein völlig verschiedenes Verhalten.

292. In diesen beiden und ebenso in der grössten Mehrzahl der Fälle gibt die typische Anschauung schon eine gewisse Rechenschaft von dem ungleichen Verhalten der verschiedenen Wasserstoffatome, indem sie annimmt, dass der durch Metalle (oder andere Radicale) besonders leicht vertretbare Wasserstoff typischer Wasserstoff ist, d. h. dass er, nach der §. 275 gegebenen Anschauung, durch Vermittlung des typischen Sauerstoffs mit der Kohlenstoffgruppe verbunden ist. Man kann in der That sagen, dass die ganze typische Anschauung auf das durch die relative Stellung veranlasste ungleiche Verhalten an sich gleichartiger Atome begründet, dass sie nur ein Ausdruck für diese Thatsache ist.

293. Es existiren indess einzelne Fälle, bei welchen verschiedene Wasserstoffatome, die der typischen Auffassungsweise nach eigentlich gleichwerthig sein müssten, dies nicht sind.

So zeigt z. B. die Glycolsäure (und ebenso die Milchsäure) das Verhalten einer einbasischen Säure, obgleich sie zwei typische Wasserstoffatome enthält (vgl. §. 215). Die beiden Wasserstoffatome der Glycolsäure sind ungleichwerthig, obgleich sie beide dem Typus zugehören. Das eine verhält sich genau wie der typische Wasserstoff des Alkohols, das andere genau wie der typische Wasserstoff der Essigsäure. Das ungleiche Verhalten dieser beiden Wasserstoffatome ist offenbar durch die verschiedene Stellung veranlasst, die sie in Beziehung auf die übrigen Atome, namentlich auf den Sauerstoff einnehmen. Das eine Wasserstoffatom liegt wie das der Essigsäure in der Nähe von zwei Sauerstoffatomen; das andere, wie das des Alkohols in der Nähe von einem Sauerstoffatome *).

Das eigenthümliche Verhalten der Glycerinsäure (vgl. §. 216) kann in derselben Weise gedeutet werden. Von den drei typischen Wasserstoffatomen, die diese Säure enthält, liegt das eine in der Nähe von zwei Sauerstoffatomen und zeigt desshalb ein ähnliches Verhalten wie der Wasserstoff der Essigsäure; die beiden andern befinden sich nahe bei je einem Sauerstoffatom und verhalten sich daher ähnlich wie der typische Wasserstoff des Alkohols.

*) Stellt man die Zusammensetzung der Glycolsäure durch die mehrfach (S. 162, 164, 165) schon benutzte graphische Darstellung dar, so tritt die unsymmetrische Constitution der Glycolsäure und die verschiedene Stellung der Wasserstoffatome besonders deutlich hervor. Indessen scheint es geeignet, gerade bei diesem Beispiel nochmals hervorzuheben, dass diese Darstellung in keiner Weise ein Bild der wirklichen Lagerung der Atome, dass sie vielmehr nur eine Darstellung geben soll von den Beziehungen der sich gegenseitig bindenden Atome.

Diese Beispiele zeigen deutlich den Einfluss, welchen die relative Stellung der Atome innerhalb der das Molecül bildenden Atomgruppe auf ihre chemische Natur ausübt. Dieser Einfluss wird übrigens durch die einfache Betrachtung schon einleuchtend, dass es nothwendig die Natur der umliegenden Atome sein muss, die es veranlasst, dass die Stelle, welche irgend ein Atom inne gehabt, mit mehr oder weniger grosser Leichtigkeit gerade durch dieses oder jenes andere Atom eingenommen werden kann. 294.

Eine unsymmetrische Constitution, d. h. eine unsymmetrische Stellung der Atome veranlasst also stets ein unsymmetrisches Verhalten der Verbindung d. h. verschiedenes Verhalten einzelner an sich gleichartiger Atome. 295.

Umgekehrt veranlasst symmetrische Stellung der Atome innerhalb des Moleculs stets gleichartiges Verhalten.

So sind z. B. die beiden typischen Wasserstoffatome des Glycols schwer durch Metalle, dagegen leicht durch saure Radicale vertretbar; beide liegen wie der typische Wasserstoff des Aethylalkohols in der Nähe von je einem Atom Sauerstoff.

Ebenso sind die zwei typischen Wasserstoffatome der Oxalsäure mit gleicher Leichtigkeit durch Metalle vertretbar, weil beide, gerade so wie der typische Wasserstoff der Essigsäure an je zwei Sauerstoffatome angelagert sind.

Die Glycolsäure dagegen zeigt ein unsymmetrisches Verhalten, sie steht wie früher (§. 215) schon hervorgehoben in der Mitte zwischen dem zweisäurigen Alkohol: Glycol und der zweibasischen Säure: Oxalsäure.

Diese Anschauung gibt auch eine gewisse Rechenschaft davon, warum die mit der Glycolsäure homologe Kohlensäure in Bezug auf die Vertretbarkeit der typischen Wasserstoffatome ein so verschiedenes Verhalten zeigt. In der That müssen, weil das Radical der Kohlensäure keinen Wasserstoff enthält, die beiden typischen Wasserstoffatome in Bezug auf den Sauerstoff der als Hydrat gedachten Kohlensäure gleichartig (also symmetrisch) gestellt sein.

In Verbindungen, in welchen alle Wasserstoffatome in Bezug auf die übrigen Atome gleichartig gestellt sind, ist kein Grund vorhanden, warum einzelne mit besonderer Leichtigkeit gegen andere Atome ausgetauscht werden sollten. Daraus erklärt sich die indifferente Natur der meisten Kohlenwasserstoffe.

Veränderung der Basicität der Radicale.

Aus den im Vorhergehenden gegebenen Betrachtungen ist es klar, dass es einerseits von der Natur der einwirkenden Substanz, andererseits aber auch von der Natur und der relativen Stellung der einzelnen Atome abhängig ist, ob eine Atomgruppe bei Einwirkung eines anderen Körpers Zersetzung erleidet oder nicht, und welchen Charakter sie bei dieser Zersetzung zeigt. 296.

Enthält eine Verbindung z. B. ein Atom Chlor etc. an angreifbarer Stelle (§. 290), so wird bei vielen Reactionen (dann nämlich, wenn ein 297.

Bestandtheil des einwirkenden Körpers besondere Verwandtschaft zum Chlor hat) eine Zersetzung in der Weise eintreten, dass das Chlor in Verbindung mit einem Theil der einwirkenden Substanz (dem Metall z. B.) austritt, während die beiden Reste vereinigt bleiben. Man kann dann sagen, der mit dem Chlor verbunden gewesene Theil verhält sich wie ein Radical, er tritt an die Stelle des Elementes (oder Radicals), welches bei der Zersetzung in Verbindung mit dem Chlor weggeht. Da ein Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff (oder der äquivalenten Menge eines Metalls oder Radicales) in Verbindung tritt, so muss der mit dem Chlor verbunden gewesene Rest nothwendig die Rolle eines einatomigen Radicales spielen.

Enthält eine Verbindung zwei Atome Chlor an angreifbarer Stelle, so werden bei geeigneten Reactionen zwei Aequivalente Chlormetall erzeugt werden; der mit den zwei Atomen Chlor verbunden gewesene Rest verhält sich also wie ein zweiatomiges Radical und eine Zersetzung, welche ein solcher Körper mit einem andern erleidet, kann aufgefasst werden als doppelter Austausch, bei welchem das zweiatomige Radical an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff oder Metall tritt.

Ebenso verhält sich eine Verbindung, die drei Atome Chlor etc. enthält, bei geeigneten Reactionen, wie das Chlorid eines dreiatomigen Radicals etc.

298. Die Anzahl der an angreifbarer Stelle befindlichen und desshalb des doppelten Austausches fähigen Chloratome gibt also ein Maass für die Basicität des mit dem Chlor verbundenen Restes, als dessen Chlorid der chlorhaltige Körper angesehen werden kann.

299. Dass andere dem Chlor ähnliche Elemente oder Atomgruppen ganz dasselbe Verhalten bedingen, versteht sich von selbst und man sieht leicht, dass der Contrast in der chemischen Natur der die Verbindung zusammensetzenden Elemente eine Hauptursache der eintretenden Zersetzung ist und dass es von der Anzahl solcher mit den übrigen Bestandtheilen der Verbindung in chemischer Natur contrastirenden Atome abhängig ist, ob dieselbe als Verbindung eines einatomigen, eines zweiatomigen oder eines dreiatomigen Radicales erscheint.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich nun weiter, dass es durch Einführen von mit starker Verwandtschaft begabten Elementen — von Chlor oder von chlorähnlichen Elementen oder Radicalen — gelingen muss, einatomige Radicale in zweiatomige und selbst in dreiatomige überzuführen.

Einige Beispiele werden zeigen, dass dies in der That der Fall ist.

300. Das Grubengas ($= \mathrm{ЄH_4}$) zeigt wie die meisten Kohlenwasserstoffe ein ziemlich indifferentes Verhalten; und wenn man es als Hydrür des Radicals Methyl (als $\mathrm{ЄH_3.H}$) betrachtet, so ist dies mehr eine schematische als eine auf das Verhalten dieses Körpers gestützte Anschauung.

Durch Einwirkung von Chlor kann indessen, nach Berthelot's Versuchen, ΘH_3Cl erhalten werden, welches dann das Verhalten des Chlorids des **einatomigen** Radicals Methyl ($= \Theta H_3$) zeigt.

Lässt man auf dieses Methylchlorid weiter Chlor einwirken, so entsteht Chloroform $= \Theta HCl_3$, welches sich bei geeigneten Reactionen wie das Chlorid des **dreiatomigen** Radicals ΘH verhält. Bei Einwirkung von Chloroform auf Alkoholnatrium z. B. entsteht nämlich (nach Versuchen von Kay und Williamson) der s. g. dreibasische Ameisensäureäther:

$$\overset{'''}{\Theta H}.Cl_3 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta H}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$$

Ebenso entsteht, wenn Chloroform auf Anilin einwirkt (Hofmann), eine Base von der Zusammensetzung $\Theta_{13}H_{12}N_2$, welche der Art ihrer Entstehung nach betrachtet werden muss, als:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta H}\\(\Theta_6H_5)_2\\H\end{matrix}\right\}N_2,$$

das heisst als zwei Molecüle Anilin, in welchen drei Atome Wasserstoff durch das **dreiatomige** Radical ΘH vertreten sind.

Wird endlich durch Einwirkung von Chlor auf Chloroform das letzte Wasserstoffatom ebenfalls noch durch Chlor ersetzt, so entsteht der Chlorkohlenstoff ΘCl_4, der, wenn er überhaupt doppelte Zersetzung zeigt, sich wie das Chlorid eines **vieratomigen** Radicals verhalten muss. In der That hat Hofmann gefunden, dass bei Einwirkung von Chlorkohlenstoff auf Anilin eine Base erzeugt wird, deren Formel ($= \Theta_{19}H_{17}N_3$), der Art der Bildung nach, dargestellt werden kann, durch:

$$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta}\\(\Theta_6H_5)_3\\H_2\end{matrix}\right\}N_3,$$

wonach die Base als drei zu einem Molecül vereinigte Anilinmolecüle erscheint, in welchen der Kohlenstoff, insofern er vier Atome Wasserstoff ersetzt, die Rolle eines **vieratomigen Radicales** spielt *).

*) Man kann eine grosse Anzahl organischer Verbindungen in ähnlicher Weise betrachten, so nämlich, dass man den Kohlenstoff als vieratomiges Radical an die Stelle von 4 Atom Wasserstoff in die Typen einführt. So kann z. B. das Cyanamid betrachtet werden als 2 Molecüle Ammoniak, in welchen 4 Atome H durch ein Atom Kohlenstoff vertreten sind;

Cyanamid.

$$N_2\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta}\\H_2.\end{matrix}\right.$$

Dieselbe Verbindung kann auch angesehen werden als 1 Mol. NH_3, in welchem ein At. H durch das einbasische Radical Cyan ersetzt ist:

Cyanamid.

$$N\left\{\begin{matrix}\overset{'}{\Theta N}\\H.\end{matrix}\right.$$

Dieselbe doppelte Betrachtungsweise ist auf fast alle Cyanverbindungen

Bei diesen Reactionen entsteht also durch Einführen von einem Atom Chlor an die Stelle von Wasserstoff aus dem indifferenten Grubengas das Chlorid eines einatomigen Radicals. Durch weiteren Eintritt von zwei Atomen Chlor an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff dieses Radicals, also durch indirecten Austritt von zwei Atomen Wasserstoff wird das einatomige Radical (Methyl = ΘH_3) in das dreiatomige Radical ΘH übergeführt. Aus diesem entsteht endlich durch Austritt von dem noch darin enthaltenen Atom Wasserstoff, das heisst durch Vertreten dieses Wasserstoffs durch Chlor, ein vieratomiges Radical. Es lässt sich also auf dem Weg des Experimentes ausführen, was oben (§. 289) als schematische Betrachtung mitgetheilt wurde. Man hat:

$$\begin{array}{llll} \Theta_n H_{2n+1} & \text{z. B.} & \Theta H_3 & \text{einbasisch} \\ \Theta_n H_{2n-1} & \text{„} & \Theta H & \text{dreibasisch} \\ \Theta_n H_{2n-2} & \text{„} & \Theta & \text{vierbasisch.} \end{array}$$

Das in dieser Reihe fehlende Glied: $\Theta_n H_{2n}$ oder ΘH_2 muss offenbar zweibasisch sein, es ist indessen bis jetzt nicht gelungen Verbindungen dieses zweiatomigen Radicals aus dem Grubengas oder dem Methylchlorid zu erzeugen, dagegen hat Buttlerow umgekehrt aus dem dem Chloroform entsprechenden Jodoform das Methylenjodid und aus diesem essigsaures Methylglycol erhalten, die beide als Verbindungen dieses Radicals angesehen werden müssen und in welchen es wirklich zweiatomig ist:

z. B. auf die Blausäure und das Chlorcyan anwendbar, von welchen die erstere gewöhnlich als die Wasserstoffverbindung, die letztere als die Chlorverbindung des einatomigen Radicals Cyan angesehen wird.

Cyanwasserstoffsäure. Chlorcyan.

$$\overset{\prime}{\Theta N}.H \quad \text{oder} \quad \left.\overset{IV}{\Theta}\right\}\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{N}\\ \overset{\prime}{H}\end{matrix} \qquad\qquad \overset{\prime}{\Theta N}.Cl \quad \text{oder} \quad \left.\overset{IV}{\Theta}\right\}\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{N}\\ \overset{\prime}{Cl.}\end{matrix}$$

Auch in dem Melanilin (einer durch Einwirkung von Chlorcyan auf Anilin entstehenden Base) kann der Kohlenstoff als vieratomiges Radical angenommen werden; das Melanilin erscheint dann der oben erwähnten Base Hofmann's vollständig analog:

Base von Hofmann. Melanilin.

$$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta}\\ (\Theta_6\overset{\prime}{H}_5)_3\\ H_2\end{matrix}\right\} N_3 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta}\\ (\Theta_6\overset{\prime}{H}_5)_2\\ H_3\end{matrix}\right\} N_3.$$

Beide Körper können indess auch als Cyanverbindungen angesehen werden; d. h. als enthielten sie das einatomige Radical Cyan. Sie sind dann:

Base von Hofmann. Melanilin.
Cyan-triphenyl-diamin. Cyan-diphenyl-diamin.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta N}\\ (\Theta_6\overset{\prime}{H}_5)_3\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta N}\\ (\Theta_6 H_5)_2\\ H_3\end{matrix}\right\} N_2.$$

Methylenjodid.	Essigsaures Methylglycol.
$\overset{''}{\Theta}H_2 . J_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta}H_2\\ (\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Auch sauerstoffhaltige Radicale können durch Eintritt von Chlor an die Stelle von Wasserstoff in Radicale von höherer Basicität übergeführt werden. 302.

Aus der Essigsäure, einer Verbindung des einatomigen Radicals $\Theta_2H_3\Theta$, entsteht z. B. durch Einwirkung von Chlor die Monochloressigsäure; eine Substanz, die bei vielen Reactionen sich der Essigsäure analog verhält, d. h. als Verbindung des einatomigen Radicals $\Theta_2H_2Cl\Theta$ erscheint. Beim Erhitzen mit Wasser oder Alkalien indessen geht diese Säure in Glycolsäure über, die ihrerseits als Verbindung des zweiatomigen Radicals $\Theta_2H_2\Theta$ angesehen werden muss *). (§§. 215, 219, 285.)

Essigsäure.	Monochloressigsäure.	Glycolsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_2H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_2H_2Cl\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_2\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Durch Austritt von einem Atom Wasserstoff, welcher Austritt durch das vorhergegangene Eintreten von Chlor vermittelt wurde, wird also das einatomige Radical der Essigsäure in das zweiatomige Radical der Glycolsäure übergeführt.

Eigenthümliches Interesse bietet noch der Uebergang des einatomigen Radicals: Kakodyl ($=\overset{'}{As(\Theta H_3)_2}$) in das zweiatomige Radical: Arsenmonomethyl ($=\overset{''}{As(\Theta H_3)}$) dar, weil dabei nicht Wasserstoff, sondern die dem Wasserstoff äquivalente Atomgruppe (das Radical) Methyl durch Chlor ersetzt und so dem Radical entzogen wird. Aus Kakodylchlorid entsteht nämlich durch Einwirkung von Chlor und unter Austritt von Methylchlorid das Arsenmonomethylbichlorid (vgl. §§. 238, 289). Aus dem ersteren, dem Kakodylchlorid, kann eine Reihe von Verbindungen erhalten werden, in welchen wie in dem Chlorid selbst das Kakodyl die Rolle eines einatomigen Radicales spielt, während das Arsenmonomethylbichlorid die Bildung von Substanzen veranlasst, in welchen ein zweiatomiges Radical angenommen werden kann. 303.

*) Ebenso entsteht durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloressigsäure oder auf die correspondirende Monobromessigsäure das Glycocoll, welches als die Aminsäure desselben zweiatomigen Radicals angesehen werden muss, dessen Hydrat die Glycolsäure ist (vgl. §. 258).

Glycolsäure.	Glycocoll = Glycolaminsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_2\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_2\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Radical Kakodyl.	Kakodylchlorid.
$\overset{\prime}{As}(\Theta H_3)_2$	$\overset{\prime}{As}(\Theta H_3)_2 . Cl.$
Arsenmonomethyl.	Arsenmonomethylbichlorid.
$\overset{\prime\prime}{As}(\Theta H_3)$	$\overset{\prime\prime}{As}(\Theta H_3) . Cl_2.$

304. Ebenso häufig wie die Uebergänge **einatomiger** Radicale in mehratomige durch Eintritt von Chlor oder chlorähnlichen Elementen sind diejenigen, bei welchen diese Umwandlung durch die dem Chlor analoge Atomgruppe $N\Theta_2$ (Nitrogruppe, Nitryl) hervorgebracht wird.

Aus dem Kohlenwasserstoff Benzol $= \Theta_6H_6$ entsteht z. B. durch Einwirkung von Salpetersäure zunächst Nitrobenzol $= \Theta_6H_5(N\Theta_2)$ und später Binitrobenzol $= \Theta_6H_4(N\Theta_2)_2$. Durch Einwirkung reducirender Substanzen gibt das erstere Anilin $= \Theta_6H_7N$, das letztere Semibenzidam $= \Theta_6H_8N_2$. Betrachtet man diese beiden Körper, wie dies den Eigenschaften nach geschehen muss, als dem Typus Ammoniak zugehörig, so ist:

Anilin.	Semibenzidam.
$N\left\{\begin{array}{l}\overset{\prime}{\Theta_6H_5}\\ H\\ H\end{array}\right.$	$N_2\left\{\begin{array}{l}\overset{\prime\prime}{\Theta_6H_4}\\ H_2\\ H_2\end{array}\right.$

Das Anilin erscheint als Ammoniak, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das einatomige Radical: Θ_6H_5 vertreten ist; das Semibenzidam als zwei Molecüle Ammoniak, in welchen zwei Atome Wasserstoff durch das zweiatomige Radical Θ_6H_4 ersetzt sind.

Das Nitrobenzol verhält sich also wie das Nitrit des einatomigen Radicals Θ_6H_5; durch Eintritt der dem Chlor ähnlichen Atomgruppe $N\Theta_2$ an die Stelle eines Atoms Wasserstoff in dieses Radical entsteht das Binitrobenzol, welches das Verhalten eines Binitrits des um ein Atom Wasserstoff ärmeren und dadurch zweibasisch gewordenen Radicales: Θ_6H_4 zeigt.

305. In ganz ähnlicher Weise wird durch Eintritt derselben Nitrogruppe $(N\Theta_2)$ das einbasische sauerstoffhaltige Radical $(\Theta_7H_5\Theta)$ der Benzoesäure in das zweiatomige Radical $\Theta_7H_4\Theta$ übergeführt. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Benzoesäure entsteht nämlich Nitrobenzoesäure:

Benzoesäure.	Nitrobenzoesäure.
$\left.\begin{array}{r}\overset{\prime}{\Theta_7H_5\Theta}\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\overset{\prime}{\Theta_7H_4(N\Theta_2)\Theta}\\ H\end{array}\right\}\Theta.$

Aus dieser wird durch reducirende Substanzen Benzaminsäure erzeugt, die (ähnlich wie das Glycocoll) als Verbindung eines zweiatomigen Radicals angesehen werden muss; durch Einwirkung von salpetriger Säure erhält man endlich aus dieser die Oxybenzoesäure (Gerland), welche als die dem Wassertyp zugehörige Verbindung desselben zweiatomigen Radicals angesehen werden kann, dessen Aminsäure die Benzaminsäure ist *):

*) Die Analogie dieses Uebergangs des einatomigen Radicals $\Theta_7H_5\Theta$ in das zweiatomige $\Theta_7H_4\Theta$ mit dem Uebergang des Radicals der Essigsäure in das Radical der Glycolsäure (§. 302) ist nicht zu verkennen.

Benzaminsäure.	Oxybenzoesäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}\Theta_7\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Auch durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure werden bisweilen einatomige Radicale durch Verlust von einem Atom Wasserstoff in zweiatomige übergeführt. 306.

So entsteht z. B. aus der Essigsäure, die man als dem Wassertyp zugehörige Verbindung des Radicals: $\Theta_2\overset{\prime}{H_3}\Theta$ betrachtet, die Sulfoessigsäure, in welcher das um ein Atom Wasserstoff ärmere Radical: $\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta$ zweiatomig ist. Ebenso entsteht aus der Benzoesäure, einer Verbindung des einatomigen Radicals: $\Theta_7\overset{\prime}{H_5}\Theta$, die Sulfobenzoesäure, deren Radical $\Theta_7\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta$ zweiatomig ist. —

Auch bei Bildung von Carbylsulfat, Isäthionsäure und Aethionsäure durch Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure auf Alkohol wird das einatomige Radical des Alkohols $(C_2\overset{\prime}{H_5})$ durch Verlust von einem Atom Wasserstoff in das zweiatomige Radical $\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}$ übergeführt *). —

Aehnlich wie durch **Austritt** von Wasserstoff einatomige Radicale in zweiatomige, in dreiatomige etc. übergeführt werden können, so können umgekehrt durch **Aufnahme** von Wasserstoff dreiatomige Radicale in zweiatomige, und zweiatomige in einatomige übergeführt werden. 307.

Das Propylen ($= \Theta_3H_6$) z. B., welches das Verhalten eines zweiatomigen Radicals zeigt, sich also mit zwei Atomen Chlor oder Brom verbindet und so ein Bromid erzeugt, aus welchem Propylglycol und essigsaures Propylglycol erhalten werden können:

Propylen.	Propylenbromid.	Propylglycol.	Essigsaures Propylglycol.
$\Theta_3\overset{\prime\prime}{H_6}.$	$\Theta_3\overset{\prime\prime}{H_6}.Br_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H_6}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H_6}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

*) Will man diese Betrachtung noch weiter ausdehnen, so kann die Wirkung des Sauerstoffs in derselben Weise aufgefasst werden wie die des Chlors. Wenn aus Alkohol Essigsäure entsteht, so tritt an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff im Radical des Alkohols die äquivalente Menge Sauerstoff (vergl. §. 212). Da nun die Essigsäure einzelnen Reactionen nach (vergl. §. 246) als Verbindung des dreiatomigen Radicals Θ_2H_3 angesehen werden kann, so kann man sagen, das einatomige Radical des Alkohols sei durch Austritt von zwei Atomen Wasserstoff in dieses dreiatomige Radical der Essigsäure übergeführt worden:

Alkohol.	Essigsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H_5}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime\prime\prime}{H_3}\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

kann, wie Berthelot gezeigt hat, direct mit Salzsäure vereinigt werden unter Bildung von Propylchlorid = Θ_3H_7Cl, welches sich dann wie das Chlorid des einatomigen Radicals $\overset{\prime}{\Theta_3H_7}$ verhält.

Auch durch Schwefelsäurehydrat gelingt die Ueberführung dieses zweiatomigen Radicals: Propylen ($\overset{\prime\prime}{\Theta_3H_6}$) in das einatomige Radical: Propyl (Θ_3H_7). Das Propylen vereinigt sich nämlich (nach Berthelot) direct mit Schwefelsäurehydrat und die so entstandene Propylschwefelsäure gibt mit Wasser verdünnt und destillirt Propylalkohol.

In derselben Weise wird durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff auf das zweibasische Amylen (= $\overset{\prime\prime}{\Theta_5H_{10}}$), das einbasische: Amyl (= $\overset{\prime}{\Theta_5H_{11}}$); durch Einwirkung von Bromwasserstoff oder von Schwefelsäurehydrat auf das zweibasische Aethylen (= $\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}$) das einbasische Aethyl (= $\overset{\prime}{\Theta_2H_5}$) erzeugt.

In allen diesen Reactionen gehen die zweibasischen Radicale Θ_nH_{2n} durch Aufnahme von einem Atom Wasserstoff in die einbasischen Radicale Θ_nH_{2n+1} über (vgl. §. 289).

308. Hierher gehört auch der Uebergang von Chlorkohlenstoff (ΘCl_4) in Chloroform (ΘHCl_3) und Methylchlorid (ΘH_3Cl). Dabei wird, indem Wasserstoff an die Stelle des Chlors tritt, das Verhalten der Verbindung in der Weise umgeändert, dass aus dem Chlorid des vieratomigen Radicals (Θ), ein Chlorid eines dreiatomigen Radicals (ΘH) und endlich ein Chlorid des einatomigen Radicals (ΘH_3) entsteht. Durch Aufnahme von Wasserstoff geht also das vieratomige Radical in ein dreiatomiges und endlich in ein einatomiges über. Das Einführen von Wasserstoff an die Stelle von Chlor macht es also möglich, genau die umgekehrte Veränderung von derjenigen hervorzubringen, welche durch Einbringen von Chlor an die Stelle des Wasserstoffs stattfindet (vgl. §. 301).

309. Zu den Metamorphosen, bei welchen die Radicale ihre Basicität ändern, sind auch noch diejenigen zu zählen, bei welchen ein Chlorid oder Bromid direct ein Molecül Chlor oder Brom aufnimmt und so einen Körper erzeugt, der sich verhält wie das Chlorid oder Bromid eines Radicales, welches dem in der angewandten Verbindung enthaltenen gleich zusammengesetzt ist, dessen Basicität aber um zwei grösser ist.

So verbindet sich z. B. das Kakodylchlorid = $\overset{\prime}{As(\Theta H_3)_2}.Cl$ direct mit Chlor, um Kakodyltrichlorid = $\overset{\prime\prime\prime}{As(\Theta H_3)_2}.Cl_3$ zu erzeugen. Das erstere verhält sich wie das Chlorid eines einatomigen, das letztere wie das Chlorid eines dreiatomigen Radicals.

Ein ähnlicher Uebergang eines einatomigen in ein dreiatomiges Radical von gleicher Zusammensetzung findet bei der Einwirkung von Brom auf Allyljodid (= Θ_3H_5J) statt. Dabei entsteht nämlich das Bromid $\Theta_3H_5Br_3$, offenbar indem zunächst Brom an die Stelle des Jods in Allyljodid tritt und das gebildete Bromid sich dann mit zwei weiteren Bromatomen vereinigt. Das Allyljodid zeigt das Verhalten des Jodids eines einatomigen Radicals; es liefert z. B. mit essigsaurem Silber Essigsäure-Allyläther, aus welchem durch Kali der Allylalkohol erzeugt wird. Das Allyltribromid dagegen verhält sich bei dieser Reaction wie das Bromid des dreiatomigen

Radicals, es gibt mit essigsaurem Silber Triacetin, aus welchem mit Barytwasser Glycerin erhalten werden kann:

Allyljodid.	Allylalkohol.	Essigsäure-Allyläther.
$\overset{\prime}{\Theta_3H_5}.J$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_3H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_3H_5}\\ \overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta.$
Allyltribromid.	Glycerin.	Triacetin.
$\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_5}.Br_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_5}\\ (\overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta})_3\end{matrix}\right\}\Theta_3.$

Das Umgekehrte von dieser Umwandlung einatomiger Radicale in die gleich zusammengesetzten dreiatomigen findet bei der Einwirkung von Jodphosphor ($= P_2J_4$) auf Glycerin statt. Dabei entsteht Allyljodid. Das dreiatomige Radical des Glycerins wandelt sich also in das gleich zusammengesetzte aber einatomige Radical Allyl um. 310.

Isomerie. Polymerie. Metamerie.

Man war früher der Ansicht, dass gleiche Zusammensetzung nothwendig gleiche Eigenschaften bedingen müsse. Man kennt jetzt zahlreiche Beispiele dafür, dass dies nicht immer der Fall ist. In der That zeigt schon eine einfache Betrachtung, dass Körper von gleicher procentischer Zusammensetzung aus mehrfachen Gründen doch völlig verschiedene Eigenschaften zeigen können. 311.

Zunächst können procentisch gleich zusammengesetzte Körper verschiedene Moleculargrösse besitzen; so dass also der eine innerhalb eines Molecüls die doppelte oder dreifache Anzahl von Atomen enthält als der andere. Dann aber können selbst Körper, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung auch gleiche Moleculargrösse besitzen, doch völlig verschiedene Eigenschaften zeigen, wenn die relative Stellung der Atome innerhalb der Molecüle verschieden ist.

Man bezeichnet im Allgemeinen alle diejenigen Körper als **isomer**, die bei gleicher procentischer Zusammensetzung verschiedene Eigenschaften besitzen. 312.

Polymer nennt man diejenigen Substanzen, bei welchen die Isomerie durch Verschiedenheit der Moleculargrösse bedingt ist; welche also dieselbe empirische Verhältnissformel (§. 45) aber ungleiche Molecularformel (§. 63) besitzen. 313.

Es existirt z. B. eine grosse Anzahl von Kohlenwasserstoffen (Aethylen, Propylen, Butylen, Amylen etc.), die alle auf 85.71 p. C. Kohlenstoff, 14,29 p. C. Wasserstoff enthalten, die also alle durch die Verhältnissformel ΘH_2 (oder allgemein) $\Theta_n H_{2n}$ ausgedrückt werden. Trotz der Gleichheit der Zusammensetzung sind diese Kohlenwasserstoffe völlig verschiedene Körper. Sie sind **isomer** und die

Isomerie hat ihren Grund darin, dass die Anzahl der im Molecül enthaltenen Atome bei diesen verschiedenen Körpern verschieden ist; diese Kohlenwasserstoffe sind also polymer. Nach den Beziehungen, die sie zu andern Körpern zeigen, müssen ihre Molecüle ausgedrückt werden durch die Formeln:

Aethylen.	Propylen.	Butylen.	Amylen etc.
Θ_2H_4	Θ_3H_6	Θ_4H_8	Θ_5H_{10}.

Ebenso gibt es drei nach physikalischen und chemischen Eigenschaften verschiedene Körper, die durch die Verhältnissformel ΘNCl ausgedrückt werden können. Nach dem chemischen Verhalten dieser Körper hat die Isomerie ihre Ursache in ungleicher Moleculargrösse. Die Molecularformeln der drei Körper sind:

Gasförmiges Chlorcyan.	Flüssiges Chlorcyan.	Festes Chlorcyan.
ΘNCl	$\Theta_2N_2Cl_2$	$\Theta_3N_3Cl_3$.

Bemerkenswerth ist dabei noch die Leichtigkeit, mit welcher die eine polymere Modification in die andere umgewandelt wird. Das gasförmige Chlorcyan geht nämlich von selbst in festes Chlorcyan über, offenbar indem drei Molecüle sich zu einem vereinigen.

Eine ähnliche Polymerie findet statt zwischen:

Cyansäure.	Cyanursäure.	Cyamelid.
$\Theta N\Theta H$	$\Theta_3N_3\Theta_3H_3$	$\Theta_nN_n\Theta_nH_n$.

Auch hier kann die eine polymere Modification leicht in die andere übergeführt werden. Die Cyanursäure verwandelt sich beim Erhitzen, indem ein Molecül sich in drei Molecüle spaltet, in Cyansäure; diese geht von selbst in Cyamelid über, wahrscheinlich indem eine gewisse Anzahl von Cyansäuremolecülen sich zu einem Molecül vereinigen.

Ein ähnlicher Uebergang eines Körpers in einen andern mit ihm polymeren findet beim Erhitzen des Cyanamids statt, dabei entsteht Melamin:

Cyanamid.	Melamin.
ΘN_2H_2	$\Theta_3N_6H_6$.

Auch der Aldehyd ($\Theta_2H_4\Theta$) geht beim Aufbewahren in verschiedene mit ihm gleich zusammengesetzte Körper: den Metaldehyd, Paraldehyd und Elaldehyd über, die wahrscheinlich polymere Modificationen von grösserem Molecül sind, deren Moleculargrösse aber noch nicht festgestellt ist.

Ebenso verwandelt sich der Benzoylaldehyd (Bittermandelöl) $= \Theta_7H_6\Theta$ unter gewissen Bedingungen in einen, den Eigenschaften nach verschiedenen, aber gleich zusammengesetzten Körper: das Benzoin, dessen Molecül wahrscheinlich doppelt so gross ist, wie das des Bittermandelöls:

Bittermandelöl.	Benzoin.
$\Theta_7H_6\Theta$	$\Theta_{14}H_{12}\Theta_2$.

Polymer sind ferner:

Aldehyd	und	Buttersäure.
$\Theta_2H_4\Theta$		$\Theta_4H_8\Theta_2$.

Valeraldid	und	Caprinsäure.
$C_5H_{10}O$		$C_{10}H_{20}O_2$.
Angelicasäure	und	Camphorsäure.
$C_5H_8O_2$		$C_{10}H_{16}O_4$.

Metamer nennt man diejenigen bei gleicher Moleculargrösse isomeren Körper, bei welchen man sich von der Verschiedenheit der relativen Stellung der Atome eine gewisse Rechenschaft wenigstens zu geben im Stande ist; die also bei gleicher empirischer Molecularformel (§§. 63, 251) durch verschiedene rationelle Formeln (§. 252) ausgedrückt werden können. 314.

Die Anzahl metamerer Verbindungen ist ungemein gross.

Metamer sind z. B.:

Die Aetherarten der fetten Säuren untereinander (vgl. §. 254). Z. B.:

Essigsäuremethyläther	mit	Ameisensäureäthyläther.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$		$\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Buttersäure-methyläther.	Propionsäure-äthyläther.	Essigsäure-propyläther.	Ameisensäure-butyläther.
$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_3H_7\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CHO\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$.

Ferner: dieselben Aether mit den fetten Säuren (vgl. §. 254). Z. B.:

Propionsäure	mit	Essigsäuremethyläther	und	Ameisensäureäthyläther.
$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\H\end{matrix}\right\}O$		$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\CH_3\end{matrix}\right\}O$		$\left.\begin{matrix}CHO\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$.

Ebenso: Baldriansäure mit Buttersäuremethyläther und den drei oben aufgeführten mit diesem metameren Aetherarten.

Metamer sind ferner die Aether und intermediären Aether der Alkoholgruppe, z. B.:

Butyläther	mit	Methyloenanthyläther.
$\left.\begin{matrix}C_4H_9\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$		$\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_7H_{15}\end{matrix}\right\}O$.
Methylamyläther	mit	Aethylbutyläther.
$\left.\begin{matrix}C\,H_3\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$		$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_4H_9\end{matrix}\right\}O$.

Dieselben Aether mit den Alkoholen, z. B.

Methyläther	mit	Aethylalkohol.
$\left.\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\right\}O$		$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$.

Aethyläther mit Butylalkohol.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die Aldehyde mit den Acetonen, z. B.:

Propylaldehyd. Aceton.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\} \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$$

Der Allylalkohol mit den beiden eben genannten Körpern:

Allylalkohol.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Polymer mit diesen drei metameren Substanzen ist ferner noch die Capronsäure:

Capronsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{11}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Metamer sind ferner viele dem Ammoniaktypus zugehörige Basen der Alkoholradicale, z. B.:

Aethylamin mit Dimethylamin.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

Propylamin mit Trimethylamin.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_7\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}N.$$

Einzelne der substituirten Harnstoffe, z. B.:

Aethylharnstoff mit Dimethylharnstoff.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ (\Theta H_3)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2.$$

Weiter sind metamer:

Bernsteinsäure mit Aethyloxalsäure und Oxalsäuremethyläther.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{''}{H_4}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2}\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2\\ (\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Zu den metameren Körpern kann man auch noch zählen:

Benzoësäure. Salicylige Säure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7\overset{'}{H_5}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_7H_4\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Methylsalicylsäure und Anissäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_7H_4\Theta}\\ \Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_8H_7\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Salicylsäuremethyläther. mit Aethylsalicylsäure. und Anissäuremethyläther.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_7H_4\Theta}\\ \Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_7H_4\Theta}\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_8\overset{'}{H_7}\Theta_2\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta,$$

obgleich in diesen Fällen die Isomerie weit weniger erklärt ist, wie in den vorhergehenden, insofern in den für die Anissäure und Salicylsäure gebrauchten Formeln noch verhältnissmässig complicirt zusammengesetzte Radicale angenommen sind, deren innere Constitution bis jetzt wenig bekannt ist.

In allen diesen und zahlreichen anderen Fällen findet die Metamerie 315.
ihre Erklärung in der Verschiedenheit der in den Verbindungen enthaltenen Radicale. In einzelnen anderen Fällen kann man sich, obgleich die in den metameren Körpern enthaltenen Radicale identisch sind, von der Metamerie dennoch eine gewisse Rechenschaft geben.

So kann z. B. die Verschiedenheit der Eigenschaften des Oxamethans und der Aethyloxaminsäure dadurch erklärt werden, dass man annimmt, in dem ersteren vertrete das Radical Aethyl den dem Sauerstoff nahe stehenden (dem Typus Wasser zugehörigen) Wasserstoff, in dem letzteren dagegen ein Atom Wasserstoff des Ammoniaktypus:

Oxamethan. Aethyloxaminsäure.

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N \qquad \left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N$$
$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Auch die Verschiedenheit der beiden isomeren Körper: Bromwasserstoffsaures Chlorcinchonin und chlorwasserstoffsaures Bromcinchonin findet ihre Erklärung in der Metamerie. Vgl. auch §. 254.

Salzsaures Bromcinchonin	$\Theta_{20}H_{22}Br_2N_2\Theta$, 2 HCl
Bromwasserstoffsaures Chlorcinchonin .	$\Theta_{20}H_{22}Cl_2N_2\Theta$, 2 HBr.

Das eine ist das salzsaure Salz eines Bromsubstitutionsproductes, das andere das bromwasserstoffsaure Salz eines Chlorsubstitutionsproductes.

Während man in allen diesen Fällen von Isomerie sich durch die, 316.
auf das Verhalten der betreffenden Substanzen begründeten, rationellen Formeln eine gewisse Vorstellung von der Ursache der Isomerie bilden, diese also durch Polymerie oder Metamerie erklären kann, existirt eine verhältnissmässig grosse Anzahl von Isomerieen, für welche der jetzige Stand unserer Kenntnisse keine oder wenigstens keine nur einigermassen genügende Erklärung zu geben im Stande ist.

Dies liegt in vielen Fällen daran, dass die eine oder beide isomere Substanzen noch nicht hinlänglich studirt sind, um ihr chemisches

Verhalten durch eine rationelle Formel ausdrücken zu können. In anderen Fällen dagegen beobachtet man verschiedene Eigenschaften bei Körpern, welchen man dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse nach gleiche rationelle Formeln beizulegen sich genöthigt sieht. Diese letzteren Fälle bezeichnet man bisweilen mit *isomer im engeren Sinn*.

317. Zu den Fällen von Isomerie, bei welchen man sich von der Ursache der Verschiedenheit keine Rechenschaft geben kann, weil der eine oder beide isomere Körper noch zu wenig bekannt sind, gehören z. B. die folgenden:

Die Cuminsäure ist isomer mit der Nelkensäure ($= \Theta_{10}H_{12}\Theta_2$).
Das Sarkosin ist isomer mit dem Alanin ($= \Theta_3H_7N\Theta_2$).
Das Furfuramid verwandelt sich leicht in das isomere Furfurin ($= \Theta_{15}H_{12}N_2\Theta_3$) etc.

Isomer sind ferner viele der s. g. Kohlenhydrate, z. B.: Cellulose, Stärke, Dextrin ($= \Theta_6H_{10}\Theta_5$); Gummi, Rohrzucker, Milchzucker ($\Theta_{12}H_{22}\Theta_{11}$) etc.

318. Zu den **Isomerieen im engeren Sinn** rechnet man häufig die verschiedenen nach der Verhältnissformel Θ_5H_8 zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe. Für viele dieser Körper hat die Isomerie offenbar ihren Grund in Polymerie, wenigstens spricht die Zusammensetzung der Verbindungen, welche diese Körper mit Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure zu bilden im Stande sind, dafür dass einzelnen die Molecularformel $\Theta_{10}H_{16}$, andern dagegen die Molecularformel $\Theta_{20}H_{32}$ zukommt. Die Isomerie derjenigen Kohlenwasserstoffe dagegen, deren Moleculargrösse (wahrscheinlich) identisch ist, kann für jetzt in keiner Weise erklärt werden; da indess die chemische Natur dieser Körper noch so wenig erkannt ist, dass für keinen derselben eine rationelle Formel aufgestellt werden kann, so liegt kein Grund vor, für diese Körper gleiche Constitution anzunehmen.

Will man den Begriff von *isomer im engeren Sinn* beibehalten, so gehören dahin etwa:

Die Maleinsäure und Fumarsäure, die beide, als zweibasische Säuren, nach der typischen Schreibweise der Formeln ausgedrückt werden können durch:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_4H_2\Theta_2}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Ferner die beiden ebenfalls zweibasischen Säuren: Schleimsäure und Zuckersäure:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_6H_8\Theta_6}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Man sieht indessen leicht, dass die hier gegebenen Formeln nicht eigentlich *rationelle* Formeln sind, insofern sie nur die Salzzersetzungen dieser Säuren ausdrücken und insofern es unseren jetzigen Kenntnissen nach nicht möglich ist, über die Natur und Constitution der Atomgruppen, die in diesen Formeln als Radicale angenommen sind, irgend Ansichten aufzustellen.

Dasselbe gilt auch von der Isomerie der Oxybenzoesäure und der Salicylsäure, die beide die gemeinschaftliche Formel besitzen:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_7H_4\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

und bei welchen die Verschiedenheit wahrscheinlich darauf beruht, dass die Atomgruppen, welche man in dieser Formel als Radicale annimmt, bei beiden Säuren ungleich zusammengesetzt sind. —

Zu den merkwürdigsten Beispielen noch unerklärter Isomerie gehört die Ver- 319.
schiedenheit der zwei verhältnissmässig einfach zusammengesetzten ($= \Theta_2H_4Cl_2$) Chloride, von welchen das eine aus dem Aldehyd durch Einwirkung des Phosphorsuperchlorids erzeugt wird, während das andere durch directe Vereinigung von Aethylen mit Chlor oder durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Glycol entsteht; und die beide nach Entstehung und Verhalten für Chloride zweiatomiger Radicale gehalten werden müssen, denen also dieselbe rationelle Formel zukommt:

Aethylidenchlorid.	Aethylenchlorid.
$\overset{''}{\Theta_2H_4} . Cl_2$	$\overset{''}{\Theta_2H_4} . Cl_2$.

Ebenso merkwürdig ist die Verschiedenheit des Acetals und des Diäthylglycols, die beide durch dieselbe rationelle Formel ausgedrückt werden müssen:

Acetal.	Diäthylglycol.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Es ist einleuchtend, dass alle Fälle von jetzt noch unerklärter Iso- 320.
merie sich später, bei genauerer Erforschung der betreffenden Substanzen, entweder der Polymerie oder der Metamerie werden unterordnen lassen; das heisst, dass die Ursache der Verschiedenheit entweder auf verschiedener Moleculargrösse oder auf Verschiedenheit der relativen Stellung der Atome innerhalb der Molecüle beruhen muss. —

Zu den Fällen von Isomerie, d. h. von Verschiedenheit der Eigen- 321.
schaften bei gleicher Zusammensetzung gehören auch noch diejenigen Körper, die bei vollständiger Uebereinstimmung der meisten und namentlich der wesentlichsten **chemischen** Eigenschaften in einzelnen und besonders in **physikalischen** Eigenschaften wesentliche Verschiedenheiten zeigen.

So existirt z. B. die Weinsäure $= \Theta_4H_6\Theta_6$ (mit welcher ausserdem noch die Traubensäure, die Metaweinsäure und die Isoweinsäure isomer sind) in zwei Modificationen, die chemisch völlig identisch sind; aber die Lösung der einen Säure dreht die Polarisationsebene nach rechts, die Lösung der andern Säure nach links; die Salze beider Säuren zeigen dieselbe Verschiedenheit und sind ausserdem noch in der Form der Krystalle verschieden, indem sie, bei sonst gleicher Form, ungleichgestellte hemiedrische Flächen besitzen.

Aehnliche Verschiedenheiten der physikalischen und namentlich der optischen Eigenschaften zeigen sich bei den zwei Modificationen der Aepfelsäure und der Asparaginsäure, bei den drei Modificationen der Camphorsäure, beim Amylalkohol etc.

Von diesen merkwürdigen Verschiedenheiten der physikalischen Eigenschaften chemisch identischer Substanzen wird später noch besonders die Rede sein.

322. Es ist früher schon wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden (besonders §§. 241—248), dass ein und derselbe Körper in verschiedenen Reactionen oft völlig verschiedenes Verhalten zeigen, also durch verschiedene rationelle Formeln ausgedrückt werden kann. Man kann in solchen Fällen annehmen, oder man kann wenigstens die Thatsache so ausdrücken, dass man sagt: der eine Körper verwandle sich während der Reaction (durch Umlagerung der Atome im Molecül) in einen andern mit ihm isomeren Körper.

Beispiele von solchem doppelten Verhalten sind in früheren Kapiteln schon mehrfach mitgetheilt worden, es mögen indessen hier einzelne des auffallendsten nochmals zusammengestellt werden.

323. Durch Einwirkung von Brom auf Allyljodid (Jodpropylen $= \Theta_3H_5J$) entsteht ein Bromid von der Formel $\Theta_3H_5Br_3$; der Art der Bildung nach kann dieser Körper betrachtet werden als das Bromid des gebromten Propylens ($= \overset{''}{\Theta_3H_5Br}.Br_2$) *). Er ist in der That verschieden von dem von Berthelot durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Glycerin dargestellten Tribromhydrin, welches seiner Bildung nach als Bromid des dreiatomigen Glycerinradicals erscheint ($\overset{'''}{\Theta_3H_5}.Br_3$). Er verhält sich auch bei gewissen Reactionen wie das Bromid eines bromhaltigen Radicals, indem er z. B. bei Einwirkung auf Ammoniak (nach Simpson) eine Base liefert von der Formel:

$$N\left\{\begin{array}{l}\Theta_3H_4Br\\ \Theta_3H_4Br\\ H\end{array}\right.$$

Derselbe Körper, auf dieselbe Weise dargestellt, verhält sich bei Behandlung mit essigsaurem Silber in ganz verschiedener Weise, er liefert Triacetin, aus welchem dann Glycerin erhalten werden kann.

Allyltribromid.	Triacetin.	Glycerin.
$\overset{'''}{\Theta_3H_5}.Br_3$	$\left.\begin{array}{l}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\ (\Theta_2H_3\Theta)_3\end{array}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{array}{l}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\ H_3\end{array}\right\}\Theta_3.$

324. In ähnlicher Weise doppeltes Verhalten zeigt das Aethylenbromid ($= \Theta_2H_4Br_2$). Der Entstehung nach ist dieser Körper das Bromid des zweiatomigen Radicals Aethylen. Sein Verhalten gegen essigsaures Kali steht mit dieser Bildung in Uebereinstimmung, es entsteht nämlich einfach-essigsaures Glycol, aus welchem durch Kali Glycol erhalten wird.

Aethylenbromid.	Einfach-essigsaures Glycol.	Glycol.
$\overset{''}{\Theta_2H_4}.Br_2$	$\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_2.$

*) Mit diesem Körper sind noch isomer: das aus dem Propylenbromid ($\Theta_3H_6.Br_2$) durch Brom erhaltene Substitutionsproduct (Brompropylenbromid $= \Theta_3H_5Br.Br_2$); das Product der directen Vereinigung von Brom mit Brompropylen ($= \Theta_3H_5Br$), einem Körper, der durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung auf das Propylenbromid erzeugt wird und ein von Perrot durch Einwirkung von Brom auf die Zersetzungsproducte des Alkohols und des Aethers durch Einwirkung elektrischer Funken erhaltenes Bromid. —

Gegen Triäthylphosphin ($=P(\Theta_2H_5)_3$) und gegen Trimethylamin ($=N(\Theta H_3)_3$) 325.
verhält sich derselbe Körper (nach Versuchen von Hofmann) wie das Bromid eines bromhaltigen Radicals, wie Bromäthylbromid ($=\overset{\prime}{\Theta_2H_4Br}.Br$); es entsteht nämlich das Bromid einer bromhaltigen Phosphorbase oder einer bromhaltigen Ammoniakbase:

$$P\left\{\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ \overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ \overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ \overset{\prime}{\Theta_2H_4Br}\end{matrix}\right\}Br. \quad \text{und} \quad N\left\{\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta H_3}\\ \overset{\prime}{\Theta H_3}\\ \overset{\prime}{\Theta H_3}\\ \Theta_2H_4Br\end{matrix}\right\}Br.$$

Man könnte also sagen, das Aethylenbromid verwandle sich während dieser Reaction in das mit ihm isomere Bromäthylbromid.

Hierher gehören auch die Fälle, in welchen ein Körper, dem der Art der Bildung nach eine bestimmte rationelle Formel beigelegt werden muss und von dem man ein bestimmtes Verhalten erwarten sollte, ein völlig anderes Verhalten zeigt; so dass man also annehmen kann, der Körper habe sich bei seiner Bildung in eine mit ihm isomere Substanz umgewandelt.

Aus Salicylsäure entsteht z. B. durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid ein Chlorid, welches der Bildung nach das Chlorid des zweiatomigen Radicals der Salicylsäure sein sollte:

Salicylsäure.	Salicylchlorid.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_7H_4\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\overset{\prime\prime}{\Theta_7H_4\Theta}.Cl_2.$

Bei Einwirkung von Wasser zerfällt dieses Product aber nicht in Salzsäure und Salicylsäure, sondern in Salzsäure und Monochlorbenzoesäure, es verhält sich also wie das Chlorid eines chlorhaltigen Radicals, wie Chlorbenzoylchlorid:

Monochlorbenzoesäure.	Chlorbenzoylchlorid.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_7H_4Cl\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\overset{\prime}{\Theta_7H_4Cl\Theta}.Cl.$

Will man diese Art der Anschauung noch weiter ausdehnen, so können noch 326.
viele Körper hierher gerechnet werden.

Man kann z. B. sagen: das Chloroform, seiner Entstehung nach (§. 236) Hydrür eines gechlorten Radicals, verwandle sich bei gewissen Reactionen (vgl. §. 301) in das Trichlorid des Radicals ΘH:

Chloroform.

$$\overset{\prime}{\Theta Cl_3}.H \qquad \overset{\prime\prime\prime}{\Theta H}.Cl_3.$$

Ebenso kann man sagen: der Aldehyd und ebenso das Bittermandelöl, die den meisten Reactionen nach als Hydrüre einatomiger Radicale betrachtet werden können, verwandlen sich bei gewissen Reactionen, z. B. bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid oder von Ammoniak etc. (vgl. §. 245) in die Oxyde zweiatomiger Radicale:

Aldehyd.

$$\overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta}.H \qquad \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.\Theta.$$

Bittermandelöl.

$\overset{\prime}{\Theta_7H_5\Theta}.H \qquad \overset{\prime\prime}{\Theta_7H_6}.\Theta.$

Wird dagegen aus Glycol durch wasserentziehende Substanzen Aldehyd oder aus Essigsäurebenzoläther Bittermandelöl erzeugt, so kann man sagen: das Oxyd eines zweiatomigen Radicals wandle sich, durch moleculare Umlagerung (wenn man sich so ausdrücken will) in das Hydrür des einatomigen sauerstoffhaltigen Radicals um.

327. Eine solche Anschauungs- und Ausdrucksweise bietet insofern Vortheile dar, als sie immer daran erinnert und dies in kurzer Form ausdrückt, dass ein und derselbe Körper verschiedenen Reagentien gegenüber ein verschiedenes Verhalten zeigen kann. Man darf aber dabei nie aus dem Auge verlieren, dass die rationellen Formeln und ebenso die systematischen Namen, die im Grund genommen nichts anderes sind als in Worte gefasste rationelle Formeln, nicht die Lagerung der Atome innerhalb des Molecüls ausdrücken sollen, sondern vielmehr nur die Art der Metamorphose, durch welche der Körper erzeugt wird oder zerfällt (vergl. §. 261).

Gepaarte Verbindungen, gepaarte Radicale.

328. Während der Entwicklung der organischen Chemie hat man öfter complicirt zusammengesetzte Verbindungen, einerseits um Analogieen in ihrer Bildungs- und Zersetzungsweise besser hervortreten zu lassen, andererseits auch wohl, um gewisse Ansichten über ihre innere Constitution auszudrücken, unter dem Namen „gepaarte Verbindungen" zusammengefasst. — Dabei wurde der Begriff der gepaarten Verbindungen fast nie in völlig bestimmter Form ausgesprochen, und in den wenigen Fällen, wo dies geschah, war er so weit gefasst, dass bei einiger Consequenz nahezu alle chemische Verbindungen oder wenigstens auch eine grosse Anzahl derer, die man nicht zu den gepaarten zählte, in diese Klasse hätten gerechnet werden müssen.

So war es denn natürlich der Willkür des Einzelnen überlassen, welche Verbindungen er mit dem Namen „gepaarte Verbindungen" bezeichnen und welche andere er aus dieser Klasse ausschliessen und gewissermassen zu den „gewöhnlichen" zählen wollte. Wenn man, nach all den Fortschritten, welche die Chemie in den letzten Jahren gemacht hat, die Körper überblickt, die man zu verschiedenen Zeiten als gepaarte betrachtete, so gewinnt man leicht die Ueberzeugung, dass man stets diejenigen complicirter zusammengesetzten Verbindungen als „gepaarte" bezeichnete, von welchen zwar einzelne Bildungs- oder Zersetzungsweisen bekannt waren, die man aber, fehlender Analogieen wegen, noch nicht nach der

für die besser gekannten Substanzen gerade gebräuchlichen Anschauungsweise durch s. g. rationelle Formeln auszudrücken im Stande war. —

Durch die Fortschritte der Wissenschaft ist es möglich geworden, auf alle diejenigen Substanzen, die man früher als gepaarte Verbindungen bezeichnete, dieselbe Betrachtungsweise anzuwenden, welche für die allereinfachsten chemischen Verbindungen in Gebrauch ist. Die im Vorhergehenden mitgetheilte Betrachtungsweise gibt in der That von der Natur und den Metamorphosen der s. g. gepaarten Verbindungen eine ebenso klare Vorstellung wie von der der allereinfachsten Körper. Die Annahme irgendwelcher Eigenthümlichkeit in der Constitution dieser „gepaarten Verbindungen" ist also jetzt nicht mehr nöthig. Nichts desto weniger scheint es geeignet, die wichtigsten Ansichten, die man früher über die Natur dieser gepaarten Verbindungen gehabt, hier zusammenzustellen *).

Der Ausdruck gepaart wurde zuerst (1839) von Gerhardt gebraucht. Es 329.
war ihm aufgefallen, dass verschiedene Säuren, namentlich die Schwefelsäure, bei Einwirkung auf organische Substanzen eigenthümliche Verbindungen erzeugen, in welchen man die charakteristischen Eigenschaften der in Verbindung getretenen Bestandtheile nicht wieder findet. Um diese Art der Vereinigung von der sonst bekannten Verbindungsform zu unterscheiden, schlug er vor, sie mit Paarung (accouplement) zu bezeichnen, das Product selbst nannte er gepaarte Verbindung (sel copulé), den organischen Körper, der sich mit der Schwefelsäure vereinigt hatte ohne ihre Basicität zu ändern: Paarling (copule).

Um sich von der Bildung und den Eigenschaften dieser Substanzen Rechenschaft zu geben, nahm er an, es fänden bei Einwirkung der Schwefelsäure (und ähnlicher Körper) zweierlei Reactionen statt. Entweder die einwirkende Säure verliert ihre Sättigungscapacität, dann entsteht das Product durch Substitution. Z. B.:

$$\text{Sulfobenzid}\quad C_{12}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_5}{SO_2}.$$

Oder die einwirkende Säure behält ihre Sättigungscapacität, dann erfolgt die Verbindung durch Paarung. In vielen Fällen finden beide Reactionen gleichzeitig statt; ein Theil der einwirkenden Säure verliert, ein anderer behält seine Sättigungscapacität, ein Theil wirkt also substituirend, ein anderer paart sich mit dem so entstandenen Körper. So ist z. B.:

$$\text{Sulfobenzoesäure}\quad C_{14}\genfrac{}{}{0pt}{}{H_3}{SO_2}O_3 + SO_3,$$

d. h. Schwefelsäure gepaart mit Benzoesäure, in welcher ein Atom Wasserstoff substituirt ist durch SO_2. —

Bald nachher (1844 Précis. Tom. I.) sah Gerhardt von diesen zweierlei Reac- 330.
tionen ab. Er nahm in den gepaarten Verbindungen der Schwefelsäure diese Säure

*) Man vergleiche u. a. die geschichtlichen Notizen über gepaarte Verbindungen in Limpricht und v. Uslar's Abhandlung über Sulfobenzoesäure. Ann. Chem. Pharm. CII. 139. Ferner: Mendius, ibid. CIII. 39. Kekulé, ibid. CIV. 127 und CVI. 129. Limpricht ibid. CV. 177.

nicht mehr in zweierlei Form an (was er wegen des damals schon von ihm gebrauchten Atomgewichts des Schwefels auch nicht mehr thun konnte), er schrieb z. B.:

Sulfobenzolsäure $\Theta_6H_6S\Theta_3$

und betrachtete in ihr das Benzol (Θ_6H_6) als den mit der Schwefelsäure gepaarten Körper; ebenso erklärte er jetzt die Sulfobenzoesäure als eine gepaarte Schwefelsäure, in welcher Benzoesäure der Paarling sei. — (Précis I. 101.)

Zu den gepaarten Verbindungen zählte er damals wesentlich die mit Schwefelsäure gepaarten Substanzen; z. B. die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzol, Terpentinöl und andere Kohlenwasserstoffe erzeugten Säuren; die aus Benzoesäure, Essigsäure, Bernsteinsäure etc. erhaltenen Sulfosäuren; er rechnete ausserdem zu den gepaarten Verbindungen alle sauren Aether der Schwefelsäure (die s. g. Schwefelweinsäuren) z. B. die Aethylschwefelsäure, die Methylschwefelsäure u. s. f.; er gab ferner an, auch die Phosphorsäure, die Arsensäure, Bernsteinsäure sowie überhaupt alle mehrbasischen Säuren seien im Stande gepaarte Verbindungen zu erzeugen. Die Amide und die Nitrosubstitutionsproducte dagegen wurden damals nicht zu den gepaarten Verbindungen gezählt. Gerhardt hob endlich noch hervor: den Analysen nach enthielten alle diese gepaarten Verbindungen die Elemente der Schwefelsäure und die der organischen Substanz minus den Elementen des Wassers; z. B.:

Alkohol . . . $C_2H_6O + SH_2O_4 = C_2H_6SO_4 + H_2O$
Benzol . . . $C_6H_6 + SH_2O_4 = C_6H_6SO_3 + H_2O$
Essigsäure . . $C_2H_4O_2 + SH_2O_4 = C_2H_4SO_5 + H_2O$.

331. Schon im folgenden Jahre (1845 Précis. Tom. II.) dehnte Gerhardt den Begriff der **gepaarten Verbindungen** etwas weiter aus. Er bezeichnete jetzt als gepaarte Verbindungen alle diejenigen Substanzen, die nach seiner „**Theorie der Reste**" (vgl. §. 149) als durch Substitution eines „**Restes**" an die Stelle eines Elementes entstanden gedacht wurden, um sie von denjenigen Substitutionsproducten zu unterscheiden, bei welchen die Vertretung durch einen einfachen Körper stattfindet. Er rechnete demgemäss zu den gepaarten Verbindungen, ausser den oben (§. 330) angeführten Körpern, auch noch die Amide, die Aether, die Nitrosubstitutionsproducte etc. (Précis. II. 499.)

332. Inzwischen hatten **Dumas** und **Piria** in der 5ten Abhandlung über die chemischen Typen 1842 *) ähnliche Ansichten ausgesprochen. Sie nehmen die Existenz einer Klasse von Säuren an, die durch Vereinigung von zwei oder mehreren Säuren entstanden sind und die sie als **acides conjugués** bezeichnen, ein Ausdruck, der im deutschen ebenfalls durch „**gepaarte Säuren**" wiedergegeben wurde. Sie führen als solche **acides conjugués** auf:

Benzinschwefelsäure . . $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\SO_2\end{matrix}\right\} + SO_3$

Sulfobenzoesäure . . . $\left.\begin{matrix}C_{14}H_4O_3\\SO_2\end{matrix}\right\} + SO_3$

*) Die nach Angabe von Dumas drei Jahre vor der Veröffentlichung abgefasst ist.

Schwefelessigsäure . . . $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\SO_2\end{matrix}\right\} + SO_3$

Weinsäure $\left.\begin{matrix}C_4H_2O_3\\C_2O_2\end{matrix}\right\} + C_2O_3$.

Die erste Verbindung betrachten sie als Schwefelsäure, die mit dem Körper $\left.\begin{matrix}C_{12}H_5\\SO_2\end{matrix}\right\}$ gepaart ist; die Schwefelessigsäure als Schwefelsäure gepaart mit Essigsäure, in welcher 1 H durch SO_2 substituirt ist; die Weinsäure (wasserfrei gedacht) ist ebenso: Oxalsäure (C_2O_3) gepaart mit Essigsäure, in welcher 1 Aeq. H durch 1 Aeq. des Kleesäureradicals (C_2O_2) vertreten ist. Man sieht leicht, dass diese Ansicht mit der ersten Ansicht Gerhardt's (§. 329) fast vollständig zusammenfällt.

Auch Berzelius hatte seinerseits (1838) selbstständig ähnliche Ansichten 333. ausgesprochen. Da er aus „theoretischen Gründen" 7 Atome Sauerstoff für die grösste Anzahl hielt, die sich mit einem organischen Radical vereinigen könne, nahm er für gewisse Körper und namentlich für die, welche mehr als 7 Atome Sauerstoff in der wasserfrei gedachten Substanz enthalten, eine „eigenthümliche Verbindungsart" an, ohne indessen dafür einen besonderen Namen zu gebrauchen. Obgleich er Gerhardt's erste Ansicht über gepaarte Verbindungen (§. 329) in seinem Jahresbericht mit spöttischen Noten begleitet, gebrauchte er doch schon im folgenden Jahre die Ausdrücke: Paarling und gepaarte Verbindung und erklärte sogar später, er habe schon 1841 auf Gerhardt's Vorschlag die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Körper erzeugten Säuren „gepaarte Säuren" genannt, und schon vorher (1839) die Weinsäure mit diesen Säuren verglichen; er machte Dumas geradezu Vorwürfe darüber, dass er dieser seiner Ansicht nicht genügend Rechnung trage und sie als neu wiederbringe.

Bald indess dehnte auch Berzelius den Begriff der gepaarten Verbindungen weiter aus. Da er in seinen rationellen Formeln die chemischen Verbindungen durch additionell nebeneinandergesetzte Bestandtheile darstellte, war ihm bald alles gepaart, was sich durch mehrere so nebeneinandergestellte „Paarlinge" ausdrücken liess; nur das Wasser, die Metalloxyde und die entsprechenden Oxyde organischer Radicale konnten sich in gewöhnlicher Weise mit sauren (elektronegativen) Bestandtheilen vereinigen, die Vereinigung aller übrigen Körper war Paarung. So war z. B. die Essigsäure mit Oxalsäure gepaartes Methyl, die Trichloressigsäure mit anderthalb Chlorkohlenstoff gepaarte Oxalsäure.

Essigsäure $C_2H_3 + C_2O_3$

Trichloressigsäure . . $C_2Cl_3 + C_2O_3$.

In dieser Weise glaubte man (vgl. §. 119) die Thatsachen der Substitution mit der elektrochemischen Theorie in Uebereinstimmung zu bringen, denn die Substitution fand nicht in der chemischen Verbindung, sie fand im Paarling statt.

Berzelius definirte die „gepaarten Verbindungen" als „Substanzen, die erzeugt sind durch Vereinigung eines durch seine Verwandtschaft zu andern Körpern activen Bestandtheils, mit einem andern passiven Bestandtheil, der dem ersteren in allen seinen Verbindungen folgt." In den beiden Essigsäuren war C_2O_3 der active Bestandtheil und es war gleichgültig, ob er mit C_2H_3 oder C_2Cl_3 gepaart sei. In den Alkaloiden war das Ammoniak der active Bestandtheil, auf die Zusammensetzung des anderen, des passiven Paarlings, kam es weit weniger an (vgl. §. 120). In ähnlicher Weise wurde bald eine grosse Anzahl von Körpern als aus Paar-

lingen bestehend betrachtet (vgl. z. B. §§. 116, 119); dass diese Paarlinge in den meisten Fällen hypothetische Körper waren, that der Ansicht keinerlei Eintrag; die wasserfreie Oxalsäure, die Dithionsäure (S_2O_5) waren besonders häufig vorkommende Paarlinge; das Knallquecksilber (= $C_4N_2O_4Hg_2$) erhielt die Formel: $HgN + C_4NO_3 + HgO$ etc. Dass diese Ansichten von Berzelius wenig Beifall fanden und auf die Entwicklung der Wissenschaft von untergeordnetem Einfluss waren, ist früher schon hervorgehoben worden; sie gaben nur Veranlassung zur Annahme der Art von „gepaarten Radicalen," von welchen früher (§§. 122, 123, 126) die Rede war.

334. Es ist kaum nöthig darauf aufmerksam zu machen, dass diese **Paarlingstheorie** von Berzelius keine Aehnlichkeit mehr hatte mit den Ansichten, die Gerhardt über die **gepaarten Verbindungen** ausgesprochen. Dies gab Gerhardt Veranlassung wiederholt gegen den Missbrauch zu protestiren, den man von der von ihm vorgeschlagenen Bezeichnung mache. Gleichzeitig definirte er, wie wir oben sahen (§. 331), die gepaarten Verbindungen als solche, die durch Substitution von **Resten** an die Stelle von Elementen entstanden sind.

335. Bald indess dehnte Gerhardt selbst den Begriff noch weiter aus. In einer mit Laurent veröffentlichten Abhandlung über die Anilide (1848) gibt er die Definition: „Wir nennen gepaarte Verbindungen die durch directe Vereinigung von zwei Körpern unter Austritt von Wasser entstehenden Verbindungen, welche fähig sind, beide Körper wieder zu erzeugen, wenn dieselben von Neuem die Elemente des Wassers aufnehmen." Als Beispiele für gepaarte Verbindungen werden besonders angeführt: die Amide, die Anilide, die Aetherarten etc.

Man sieht leicht, dass dieser Begriff so weit gefasst ist, dass nahezu alle Körper zu den gepaarten Verbindungen gezählt werden müssen. Mit demselben Recht, mit welchem:

Aethylschwefelsäure	$Є_2H_6Ɵ$	+	$SƟ_4H_2$	=	$Є_2H_6SƟ_4$	+ $H_2Ɵ$
Essigsäureäther . .	$Є_2H_6Ɵ$	+	$Є_2H_4Ɵ_2$	=	$Є_4H_8Ɵ_2$	+ $H_2Ɵ$
Nitrobenzoesäure .	$Є_7H_6Ɵ_2$	+	$NƟ_3H$	=	$Є_7H_5(NƟ_2)Ɵ_2$	+ $H_2Ɵ$
Sulfobenzoesäure .	$Є_7H_6Ɵ_2$	+	$SƟ_4H_2$	=	$Є_7H_6SƟ_5$	+ $H_2Ɵ$
Benzamid	$Є_7H_6Ɵ_2$	+	NH_3	=	$Є_7H_7ƟN$	+ $H_2Ɵ$

als gepaarte Verbindungen betrachtet werden, weil sie unter Austritt von Wasser entstehen, müssen auch:

Aethylchlorid . . $Є_2H_6Ɵ + HCl = Є_2H_5Cl + H_2Ɵ$

und selbst:

Saures schwefelsaures Kali . . .	$KHƟ$	+	$SƟ_4H_2$	=	$KHSƟ_4$	+ $H_2Ɵ$
Salpetersaures Kali	$KHƟ$	+	$NƟ_3H$	=	$KNƟ_3$	+ $H_2Ɵ$
Chlorkalium . . .	$KHƟ$	+	HCl	=	KCl	+ $H_2Ɵ$

zu den gepaarten Verbindungen gezählt werden.

336. Dies wird von **Strecker** mit Recht hervorgehoben in seinen „Bemerkungen," mit welchen er die Abhandlung von Laurent und Gerhardt in Lieb. Annalen begleitete. Weniger berechtigt ist der andere Vorwurf, den Strecker der Laurent-Gerhardt'schen Definition macht: sie schliesse eine Anzahl von Verbindungen aus, die man offenbar als gepaarte betrachten müsse, diejenigen nämlich, welche man

unter Aufnahme von Wasser zerlegen aber nicht durch Zusammenbringen ihrer Bestandtheile darstellen könne. Um den Kreis der gepaarten Verbindungen enger zu ziehen, definirt Strecker dann: „wir nennen gepaart solche Verbindungen, welche sich nicht durch Wahlverwandtschaft trennen, welche aber durch Einwirkung starker Agentien auf einfache Weise sich spalten lassen.“ Bei so unbestimmter Definition konnte man zu den gepaarten Verbindungen zählen was man gerade wollte, und in der That führt Strecker als Beispiele genau dieselben Substanzen an, die von Gerhardt und Laurent als gepaart bezeichnet worden waren.

Dieser Kritik Streckers gegenüber hebt Gerhardt hervor: seine Definition der gepaarten Verbindungen liege in der die Metamorphosen ausdrückenden Gleichung; eine jede solche Gleichung drücke, je nachdem man sie rückwärts oder vorwärts lese, die Bildung oder die Zersetzung aus; es sei nicht nöthig, dass beides bei demselben Körper ausgeführt werden könne; ein jeder Körper sei als gepaart zu betrachten, wenn entweder der Bildung oder der Zersetzung nach, diese allgemeine Gleichung auf ihn anwendbar sei. 337.

In neuerer Zeit (Traité de chimie organique 1853—1856) endlich hat Gerhardt den Begriff der gepaarten Verbindungen noch weiter ausgedehnt, aber gleichzeitig die Anwendung der Bezeichnung „gepaart“ mehr eingeschränkt. Während er zugibt, dass von gewissen Gesichtspunkten aus alle organischen Verbindungen als gepaarte betrachtet werden können, bedient er sich des Ausdrucks gepaart (copulé oder conjugué) nur für gewisse Körpergruppen, ohne sich darüber bestimmt auszusprechen, welche Körper als gepaart zu bezeichnen seien und welche nicht, und welche Idee für ihn beim Gebrauch des Wortes leitend gewesen. 338.

Er nennt jetzt die neutralen und die sauren Aetherarten nicht mehr gepaarte Verbindungen; ebenso wird die Bezeichnung nicht gebraucht für die Amide; die Amidsäuren dagegen werden als gepaart bezeichnet; auch die Chlor- und Bromsubstitutionsproducte werden, wie die Nitrosubstitutionsproducte, zu den gepaarten Verbindungen gezählt.

Gerhardt spricht sich in Betreff der gepaarten Verbindungen in folgender Weise aus: 339.

Er sagt: Um gleichzeitig verschiedene Gruppen von Zersetzungen eines und desselben Körpers auszudrücken, ist es oft zweckmässig, diesen Körper mit einem gepaarten Radical (radical conjugué) darzustellen, das heisst mit einem Radical, welches aus mehreren Radicalen besteht, von welchen jedes an eine gewisse Gruppe von Metamorphosen erinnert. — Als gepaart kann man das Radical eines jeden Körpers betrachten, welcher fähig ist sich bei gewissen einfachen Reactionen in Verbindungen umzuwandeln, die andern Radicalen (constituirende Radicale) angehören; oder das Radical eines jeden Körpers, welcher das Resultat der Vereinigung solcher Verbindungen ist. (IV. 604.)

Man kann ein „gepaartes Radical“ in zweierlei Weise darstellen. Entweder als: gepaart durch Addition, wenn es alle Elemente der beiden constituirenden Radicale enthält. Oder als gepaart durch Substitution, wenn es alle Elemente des einen, aber nur einen Theil der Elemente des anderen Radicales enthält, so dass man annehmen kann, das erstere Radical ersetze die fehlenden Elemente des zweiten. 340.

Als Beispiele von durch Addition gepaarten Radicalen führt er unter andern auf:

Mercuräthyl	$Hg_2(\Theta_2H_5)$
Kakodyl	$As(\Theta H_3)_2$

Stibäthylium $Sb(\Theta_2H_5)_4$
Teträthylammonium . . $N(\Theta_2H_5)_4$
Sulfophenyl $\Theta_6H_5(S\Theta_2)$.

Als Beispiele von durch Substitution gepaarten Radicalen erwähnt er:

Nitrobenzoyl $\Theta_7H_4(N\Theta_2)\Theta$
Binitrobenzoyl $\Theta_7H_3(N\Theta_2)_2\Theta$
Trichloracetyl $\Theta_2HCl_3\Theta$.

341. Die Radicale der meisten organischen Verbindungen, deren nächste Metamorphosen man kennt, können als gepaart angesehen werden; so kann man die Radicale der fetten Säuren ($\Theta_nH_{2n-1}\Theta$) betrachten als gepaart aus einem Alkoholradical mit dem Radical Carbonyl ($\Theta\Theta$):

Formyl $(\Theta\Theta)H$
Acetyl $(\Theta\Theta)\Theta H_3$
Propionyl . . . $(\Theta\Theta)\Theta_2H_5$
Butyryl $(\Theta\Theta)\Theta_3H_7$.

Diese Formeln werden durch eine grosse Anzahl von Reactionen gerechtfertigt etc. (IV. 606.)

Dieselben Säureradicale können auch betrachtet werden als gepaarte Radicale, die die Radicale der entsprechenden Aldehyde, mit Sauerstoff verbunden enthalten; man weiss in der That, dass die Aldehyde durch Oxydation in Säuren übergehen: (IV. 607.)

Acetyl $\Theta_2H_3(\Theta)$
Propionyl . . . $\Theta_3H_5(\Theta)$
Butyryl $\Theta_4H_7(\Theta)$.

Dieselben Säureradicale können ferner als durch Substitution gepaarte betrachtet werden: als die Radicale der entsprechenden Alkohole, in welchen 2 Atome H durch Θ ersetzt sind. Z. B.:

Acetyl $\Theta_2H_3\Theta$ als:
Aethyl Θ_2H_5,

in welchem 2 H durch Θ substituirt sind. (IV. 609.)

Anstatt ein gepaartes Radical als durch Vereinigung zweier Radicale entstanden zu denken, kann man auch annehmen, es sei das Resultat der Substitution eines Radicals an die Stelle eines oder mehrerer Elemente eines anderen Radicals. (IV. 608.)

So kann das Teträthylammonium auch betrachtet werden als Ammonium ($= NH_4$) dessen 4 Wasserstoffatome durch Aethyl vertreten sind:

Teträthylammonium $N(\Theta_2H_5)_4$.

Diese Art der Auffassung ist besonders anwendbar auf die Körper, die durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Schwefelsäure auf organische Substanzen entstehen. (IV. 609.)

342. An einer anderen Stelle heisst es (IV. 659):

Gepaarte Säuren. Diese Säuren, die in ihrer Wirkung auf Basen den

einfachen Säuren (Acides normaux) ganz analog sind, enthalten ein gepaartes Radical, d. h. ein Radical, welches die Elemente von zwei Radicalen enthält, die sich zusammen wie ein einziges Radical verhalten; oder sie enthalten ein Radical, welches sich von einem andern Radical durch Substitution von einem oder mehreren Elementen an die Stelle von Wasserstoff herleitet.

In diese Klasse zählt Gerhardt wesentlich die durch Substitution von Chlor oder Brom entstehenden Säuren. Z. B.:

Chlorbenzoesäure . . . $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_4Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Brombenzoesäure . . . $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_4Br\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Ebenso die Nitrosubstitutionsproducte. Z. B.:

Nitrobenzoesäure . . $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_4(N\Theta_2)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Ferner die durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Sulfosäuren. Z. B.:

Sulfophenylsäure . . $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5(S\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Sulfobenzoesäure . . $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_4(S\Theta_2)\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Weiter die Amidsäuren; z. B.:

Oxaminsäure $\left.\begin{matrix}NH_2(\Theta_2\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

und endlich die Alkalamidsäuren; z. B.:

Methyloxaminsäure . $\left.\begin{matrix}NH(\Theta H_3)(\Theta_2\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Phenylcarbaminsäure . $\left.\begin{matrix}NH(\Theta_6H_5)(\Theta\Theta)\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Gerhardt fügt dann bei (IV. 671): Es ist einleuchtend, dass bei dem Sinn, 343.
den wir den chemischen Formeln beilegen, alle organischen Säuren, deren nächste Metamorphosen man kennt, als gepaart betrachtet werden können, ebensogut wie die Amidsäuren oder die Säuren, die durch Einwirkung von Chlor, Brom, Salpetersäure oder Schwefelsäure auf organische Substanzen entstehen.

So kann die Essigsäure als Carbomethylsäure betrachtet werden; d. h. als Säure mit einem gepaartem Radical, welches durch Addition der Radicale Carbonyl ($\Theta\Theta$) und Methyl (ΘH_3) entstanden ist. Bei dieser Formel ist die Essigsäure für die Kohlensäure genau das, was die methylschweflige Säure (Methyldithionsäure, Sulfomethylsäure) für die Schwefelsäure ist:

Essigsäure $\left.\begin{matrix}(\Theta\Theta)\Theta H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Methylschweflige Säure . . $\left.\begin{matrix}(S\Theta_2)\Theta H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Gerhardt fügt bei: ich theile diese Formeln mit einzig um zu zeigen, dass die Säuren, welche man häufig gepaarte Säuren nennt, nicht eigenthümliche von den andern Säuren, auf welche man diese Bezeichnung nicht anwendet, verschiedene

Körper sind. Man kann keine Säure in absolutem Sinn gepaart nennen, sie ist nur gepaart in Beziehung zu andern Körpern, die aus ihr entstehen können oder aus welchen sie gebildet werden kann. Der Alkohol, die Essigsäure und überhaupt alle Körper, deren nächste Metamorphosen wir kennen, sind also ebensogut gepaarte Verbindungen wie die Nitrobenzoesäure oder das Arsenäthyl.

344. Man sieht, dass Gerhardt den Begriff der gepaarten Verbindungen eigentlich aufgegeben; dass er die gepaarten Verbindungen nicht mehr, wie er es früher that, für von den andern Verbindungen verschieden hielt. Er behielt nur das Wort noch bei, um gewisse Körper zu Gruppen zusammenzufassen und so gewisse Analogieen besser hervorheben zu können.

Man sieht in der That leicht, was er durch diese Art der Bezeichnung und Darstellung eigentlich erreichen wollte. Seine Formeln drücken die Metamorphosen aus. Der typisch geschriebene Theil der Formel erinnert an die hauptsächlichsten Metamorphosen. Sollen in der Formel gleichzeitig noch andere Metamorphosen angedeutet werden, so muss dies innerhalb der Gruppen geschehen, die in den typisch geschriebenen Formeln die Rolle von Radicalen spielen. Die Radicale werden dann als gepaarte Radicale betrachtet. —

Man fängt also immer da an gepaarte Radicale anzunehmen, wo die typische Betrachtung gerade aufhört. In vielen Fällen, weil es, um die Analogieen besser hervortreten zu lassen, die man gerade hervorheben will, zweckmässig erscheint, die typische Betrachtung nicht weiter auszudehnen; in anderen Fällen, weil sie den damaligen Kenntnissen entsprechend, nicht weiter ausgedehnt werden konnte.

345. Dehnt man, wie dies in den früheren Kapiteln (bes. §. 201 ff.) geschah, die typische Betrachtung weiter aus, so können viele Metamorphosen durch typische Schreibweise ausgedrückt werden, die Gerhardt durch gepaarte Radicale in den Typen andeutete.

So rechnet Gerhardt z. B die Amidsäuren, indem er sie dem Typus: $H_2\Theta$ zuzählt, zu den Säuren mit gepaartem Radical; z. B.:

Typus.	Carbaminsäure.	Oxaminsäure.
$\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}NH_2(C\Theta)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}NH_2(C_2\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Löst man die gepaarten Radicale auf, so gehören diese Säuren zu dem intermediären Typus: $NH_3 + H_2\Theta$ (vgl. §§. 201, 258):

Typus.	Carbaminsäure.	Oxaminsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{C_2\Theta_2}\end{matrix}\right\}N. \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2\Theta_2}\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Zu demselben Typus gehören Gerhardt's Alkalamidsäuren; z. B.:

Phenylcarbaminsäure.	Methyloxaminsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\C_6H_5\\\overset{''}{C\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\CH_3\\\overset{''}{C_2\Theta_2}\end{matrix}\right\}N. \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2\Theta_2}\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Ebenso können viele Sulfosäuren, die Gerhardt als Verbindungen gepaarter Radicale betrachtet, weil er sie dem Typus: $H_2\Theta$ zuzählt, dem intermediären Typus: $H_2\Theta + H_2$ (vgl. §§. 201, 256) zugezählt werden und enthalten dann gewöhnliche Radicale; z. B.:

Typus.	Schweflige Säure.	Methylschweflige Säure.	Sulfophenylsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$		$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3(\text{Ꞩ}\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_6H_5(\text{Ꞩ}\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

oder:

$\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Ꞩ}\Theta_2}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Ꞩ}\Theta_2}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\text{Ꞓ}_6H_5\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Ꞩ}\Theta_2}\\H\end{matrix}\right\}\Theta.\end{matrix}$

Dieselbe Betrachtung ist auch auf die Essigsäure und die mit ihr homologen Säuren anwendbar (vgl. §. 260). Rechnet man diese Säuren dem einfachen Wassertyp ($= H_2\Theta$) zu, so erhalten sie die Formeln:

Typus.	Ameisensäure.	Essigsäure.	Propionsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}H\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Will man in der Formel gleichzeitig an diejenigen Metamorphosen erinnern, bei welchen das Radical in ein Alkoholradical und in das Radical der Kohlensäure zerfällt, so werden sie zu Verbindungen gepaarter Radicale:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}H(\text{Ꞓ}\Theta)\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3(\text{Ꞓ}\Theta)\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_5(\text{Ꞓ}\Theta)\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Löst man diese gepaarten Radicale auf, so können diese Säuren dem intermediären Typus: $H_2 + H_2\Theta$ zugezählt werden:

$$\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.\end{matrix} \qquad \begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Ꞓ}\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Ꞓ}\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_5\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Ꞓ}\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta.\end{matrix}$$

Sie entsprechen dann, wie früher (§. 260) schon hervorgehoben wurde, vollständig den oben angeführten Sulfosäuren.

Dieselbe doppelte Betrachtung ist ferner möglich bei den sauren Aethern der zweibasischen Säuren, z. B. der Schwefelsäure. — Rechnet man diese Säuren zu dem einfachen Wassertyp, so müssen sie mit gepaartem Radical dargestellt werden:

Typus.	Methylschwefelsäure.	Aethylschwefelsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}H_3(\text{Ꞩ}\Theta_2)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}_2H_5(\text{Ꞩ}\Theta_2)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Drückt man dagegen das, was in diesen Formeln durch das gepaarte Radical angedeutet ist, ebenfalls typisch aus, so gehören diese Säuren zu dem Typus $H_2\Theta + H_2\Theta$; das heisst zu dem verdoppelten Wassertyp: $H_4\Theta_2$:

Typus.	Methylschwefelsäure.	Aethylschwefelsäure.
$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\Theta H_3\\\overset{''}{S\Theta_2}\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\\overset{''}{S\Theta_2}\end{array}\right\}\Theta.\\\left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta.\end{array}$

Es sind, mit andern Worten, die den sauren Salzen entsprechenden Aetherarten der zweibasischen Schwefelsäure:

Typus.	Schwefelsäure.	Saures schwefelsaures Kali.	Aethylschwefelsäure.
$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}H\\\overset{''}{S\Theta_2}\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}K\\\overset{''}{S\Theta_2}\end{array}\right\}\Theta\\\left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\\overset{''}{S\Theta_2}\end{array}\right\}\Theta.\\\left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta.\end{array}$

Dasselbe gilt natürlich von der Sulfocarbolsäure (Phenylschwefelsäure), die sich von der Aethylschwefelsäure nur dadurch unterscheidet, dass sie das Radical Phenyl ($= \Theta_6H_5$) anstatt des Radicals Aethyl ($= \Theta_2H_5$) enthält. Ihre Formel ist entweder:

Mit gepaartem Radical	oder	typisch.
$\left.\begin{array}{r}\Theta_6H_5(S\Theta_2)\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$		$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{r}\Theta_6H_5\\\overset{''}{S\Theta_2}\end{array}\right\}\Theta.\\\left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta.\end{array}$

346. Dieses Beispiel zeigt deutlich die Willkür, mit welcher von manchen Chemikern die Bezeichnung „gepaarte Verbindung" angewandt wird. Viele Chemiker führen die Phenylschwefelsäure als gepaarte Säure auf, während sie für die vollständig analoge Aethylschwefelsäure der andern Betrachtung den Vorzug geben, d. h. sie als Schwefelsäure ansehen, in welcher eines von den beiden typischen Wasserstoffatomen durch Aethyl ersetzt ist. Will man die Phenylschwefelsäure als gepaarte Säure betrachten, so muss nothwendig auch die Aethylschwefelsäure als gepaart angesehen werden, dann ist aber auch das saure schwefelsaure Kali und selbst die Schwefelsäure eine gepaarte Verbindung *):

Phenylschwefelsäure.	Aethylschwefelsäure.	Saures schwefelsaures Kali.	Schwefelsäure.
$\left.\begin{array}{r}\Theta_6H_5(S\Theta_2)\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5(S\Theta_2)\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}K(S\Theta_2)\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}H(S\Theta_2)\Theta\\H\end{array}\right\}\Theta.$

*) Es ist einleuchtend, dass diese verschiedenen Formeln für dieselbe Substanz nicht eine etwaige Verschiedenheit der chemischen Constitution ausdrücken. „Eine sichere Entscheidung," ob die eine oder die andere Formel die richtige ist, kann also auf experimentellem Weg nicht geliefert werden, wie dies bisweilen angenommen wurde. Die Formel mit gepaartem Radical ist nicht etwa bewiesen, „wenn es gelingt dieses gepaarte Radical in die Typen einzuführen." Denn dass ein Körper die einem gewissen Typus zugehörige Verbindung eines bestimmten Radicales sei, ist niemals eine Thatsache, immer nur eine Anschauung, deren stets mehrere möglich sind. Man hat nur nöthig, solche Verbindungen oder ihre Abkömmlinge mit gepaartem Radical zu schreiben, so ist dieses schon in die Typen eingeführt.

Dass andere Verbindungen, die wir jetzt dem Typus $H_2 + H_2\Theta$ zuzählen, 347.
als gepaart betrachtet wurden, während man die Aethylschwefelsäure etc. schon mit den sauren Salzen verglich und typisch betrachtete, hat seinen Grund darin, dass man bei der Entwicklung der Typentheorie, nach den einfachen Typen zunächst verdoppelte Typen annahm und erst später erkannte, dass ebensogut, wie gleiche Molecüle durch mehratomige Radicale vereinigt werden, auch ungleiche Molecüle zu intermediären Typen zusammengehalten werden können.

Dass man im Allgemeinen gerade die Körper als gepaart bezeichnete und 348.
mit gepaarten Radicalen schrieb, für welche dem jeweiligen Stand der Kenntnisse nach eine typische Betrachtung nicht möglich war, zeigen noch besonders deutlich die folgenden Beispiele.

Die Salicylsäure hielt man lange für eine einbasische Säure, man gab ihr die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Das Gaultheriaöl (Methylsalicylsäure) wurde danach als gepaarte Verbindung betrachtet:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_4(\Theta H_3)\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Seitdem die Salicylsäure als zweibasisch erkannt ist, betrachtet man diesen Körper als den sauren Aether der Salicylsäure, d. h. typisch:

Salicylsäure.	Methylsalicylsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_7\overset{''}{H_4}\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7\overset{''}{H_4}\Theta\\\Theta H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Die Glycolsäure und die Milchsäure schrieb man bis vor Kurzem:

Glycolsäure.	Milchsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_6\Theta_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{10}\Theta_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Die Benzoglycolsäure und Benzomilchsäure wurden demnach mit gepaartem Radical geschrieben:

Benzoglycolsäure.	Benzomilchsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_4(\Theta_7H_5\Theta)_2\Theta_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_8(\Theta_7H_5\Theta)_2\Theta_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Jetzt gibt man, um die in neuester Zeit entdeckten Beziehungen der Glycolsäure und der Milchsäure zu der Essigsäure und zu den Glycolen auszudrücken, diesen Säuren die Formeln:

Glycolsäure.	Milchsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Die Benzoglycolsäure und Benzomilchsäure werden dann:

Benzoglycolsäure.	Benzomilchsäure.
$\left.\begin{matrix} \mathrm{C_2\overset{\prime\prime}{H}_2O} \\ \mathrm{C_7H_5O} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2}$	$\left.\begin{matrix} \mathrm{C_3\overset{\prime\prime}{H}_4O} \\ \mathrm{C_7H_5O} \\ \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \mathrm{O_2}.$

Sie entsprechen also vollständig den sauren Salzen und den sauren Aetherarten aller zweibasischen Säuren.

Saures schwefelsaures Kali.	Aethylschwefelsäure.	Benzoglycolsäure.
$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \mathrm{K} \\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{S}O_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O} \\ \left.\begin{matrix} \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \mathrm{O} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \mathrm{C_2H_5} \\ \mathrm{\overset{\prime\prime}{S}O_2} \end{matrix}\right\} \mathrm{O} \\ \left.\begin{matrix} \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \mathrm{O} \end{matrix}$	$\begin{matrix} \left.\begin{matrix} \mathrm{C_7H_5O} \\ \mathrm{C_2\overset{\prime\prime}{H}_2O} \end{matrix}\right\} \mathrm{O}. \\ \left.\begin{matrix} \mathrm{H} \end{matrix}\right\} \mathrm{O}. \end{matrix}$

349. Die mitgetheilten Beispiele zeigen hinlänglich, dass die Annahme gepaarter Radicale nicht nöthig ist, wenn man das Gesammtverhalten der betreffenden Substanzen so weit thunlich in typischer Schreibweise ausdrücken will. Will man dagegen nur eine gewisse Gruppe von Metamorphosen durch die Formel typisch ausdrücken, so genügt die andere Art der Darstellung, bei welcher man, um die übrigen Metamorphosen wenigstens etwas anzudeuten, s. g. gepaarte Radicale schreiben kann. Dabei darf man nur nie vergessen, dass das Schreiben gepaarter Radicale nicht etwa eine andere Art der Verbindung ausdrücken soll, dass es vielmehr nur ein etwas abgekürzter Ausdruck für dieselbe Verbindungsweise ist, die man auch typisch darstellen könnte und die man sonst gewöhnlich typisch darstellt. Wenn man dies im Auge behält, so haben Formeln mit gepaarten Radicalen nicht nur ihre Berechtigung, sie bieten sogar zum Hervortretenlassen gewisser Analogieen bisweilen Vorzüge dar. —

350. In neuester Zeit ist man wieder mehrfach bemüht gewesen, den Begriff der gepaarten Verbindungen schärfer festzustellen; so zwar, dass nur eine verhältnissmässig kleine Anzahl der früher als gepaart betrachteten Verbindungen in diese Klasse gezählt werden sollten. Man hat z. B. eine gewisse grössere Beständigkeit des durch „Paarung" entstandenen Radicales für ein besonders charakteristisches Merkmal der wirklich „gepaarten Säuren" erklärt. So hebt Gerhardt selbst schon hervor (IV. 667): „Die gepaarten Sulfosäuren schliessen sich in Bezug auf Zusammensetzung und Bildung vollständig an die sauren Aether der Schwefelsäure an. Indessen findet doch die Verschiedenheit statt, dass bei den letzteren das Radical der Schwefelsäure durch doppelte Zersetzung wieder ausgetauscht werden kann, um andere Aetherarten oder Abkömmlinge des Alkohols zu erzeugen; während bei den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Säuren oder auf Kohlenwasserstoffe entstehenden gepaarten Säuren ein solcher rückwärts gehender Austausch bis jetzt nicht hervorgebracht werden könne." Er sagt weiter, einer jeden Sulfosäure entspreche wahrscheinlich ein Chlorid; findet also in der Beständigkeit des s. g. gepaarten Radicals und in der Möglichkeit es in andere Typen zu übertragen, eine besondere Stütze für Annahme dieses gepaarten Radicals.

Diese Betrachtungen sind für ihn offenbar Beweggrund für einzelne Körpergruppen vorzugsweise die Bezeichnung „gepaart" zu gebrauchen, obgleich so die Analogieen verdeckt werden, die sie mit andern Körpern darbieten, welche seinen

allgemeinen Definitionen nach (§. 343) zwar auch als gepaart betrachtet werden können, für die er aber den Namen „gepaart“ nicht gebraucht.

Gerade so wie er früher auf die grosse Verschiedenheit, welche die neutra- 351.
len und die sauren Aether mit den eigentlichen Salzen zeigen, besonderen Werth legte und desshalb diese Körper als gepaarte Verbindungen von den anderen trennte; so findet er jetzt (während diese Aether mit den Salzen verglichen und zusammengestellt werden) in der etwas grösseren Beständigkeit der gepaarten Radicale einzelner Verbindungen einen Grund, auf diese die Bezeichnung gepaart vorzugsweise anzuwenden; obgleich er wiederholt hervorhebt, dass alle organischen Verbindungen, deren nächsten Metamorphosen man kennt, von gewissen Gesichtspunkten aus als gepaart betrachtet werden können und obgleich er noch besonders darauf aufmerksam macht, dass solche Metamorphosen bisweilen leicht hervorgebracht werden können, bisweilen dagegen besondere und selbst ausnahmsweise Bedingungen erfordern, dass aber keine Grenze dabei festgestellt werden kann.

Diese grössere Beständigkeit mancher gepaarten Radicale hat andere Chemi- 352.
ker *) geneigt gemacht, den Namen „gepaarte Säuren“ nur für diejenigen Säuren zu reserviren, deren Radical diese Beständigkeit zeigt und es für ein charakteristisches Merkmal der gepaarten Säuren zu erklären, dass das gepaarte Radical an die Stelle von Wasserstoff in die Typen eingeführt werden könne.

So entsteht z. B. aus Benzolschwefelsäure (Sulfophenylsäure) ($= C_6H_6S\Theta_3$) durch Einwirkung von Phosphorchlorid das Sulfophenylchlorid ($C_6H_5S\Theta_2Cl$), aus diesem durch Einwirkung von Ammoniak das Sulfophenylamid ($= C_6H_7S\Theta_2N$).

Sulfophenylsäure.	Sulfophenylchlorid.	Sulfophenylamid.
$\left.\begin{matrix}C_6H_5(S\Theta_2)\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$C_6H_5(S\Theta_2).Cl$	$\left.\begin{matrix}C_6H_5(S\Theta_2)\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$

Weil bei diesen Metamorphosen die Gruppe (das Radical) $C_6H_5S\Theta_2$ unverändert bleibt und in die Typen: HCl und H_3N an die Stelle von 1 H eingeführt werden kann, betrachtet man die Sulfophenylsäure als gepaarte Säure.

Wenn man, wie dies oben (§. 344) geschah, die Sulfophenylsäure so weit 353.
als möglich typisch betrachtet, das gepaarte Radical also auflöst und die Säure dem Tyyus: $H_2\Theta + H_2$ zuzählt, so erklärt sich die Beständigkeit, welche dieses s. g. gepaarte Radical dem Phosphorchlorid gegenüber zeigt, von selbst. Man weiss in der That, dass die Einwirkung von Chlorverbindungen des Phosphors auf organische Substanzen in fast allen Fällen darin besteht, dass der dem Typus: $H_2\Theta$ zugehörige Sauerstoff durch Chlor vertreten wird (§. 208); ist in diesem Typus $H_2\Theta$ ein Atom H durch ein einatomiges Radical ersetzt, so trennt sich dieses in Verbindung mit Chlor ab, weil durch Eintritt der zwei einatomigen Chloratome an die Stelle des zweiatomigen Sauerstoffs die Ursache des Zusammenhangs wegfällt. So entsteht z. B. aus Wasser Salzsäure, aus Alkohol Chlormethyl und Salzsäure:

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{gibt} \quad \frac{HCl}{HCl} \quad ; \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{gibt} \quad \frac{C_2H_5.Cl}{H.Cl}$$

Ebenso entsteht aus Sulfophenylsäure das Sulfophenylchlorid neben Salzsäure:

*) vgl. Ann. Chem. Pharm. CII. 245.

Sulfophenylsäure.	Sulfophenylchlorid.
$\begin{matrix}\Theta_6H_5 \\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta_6H_5 \\ \overset{''}{S}\Theta_2.Cl \\ \hline H.Cl\end{matrix}$

Während die Sulfophenylsäure dem Typus $H_2 + H_2\Theta$ eingereiht werden kann, gehört das Sulfophenylchlorid dem Typus $H_2 + HCl$ zu. Die Reaction ist in beiden Fällen die gleiche:

Aus	$H_2\Theta$	entsteht:	HCl	neben	HCl
„	$H_2 + H_2\Theta$	„	$H_2 + HCl$	„	HCl

Die beiden Typen: H_2 und $H_2\Theta$ waren durch das zweiatomige Radical: $\overset{''}{S}\Theta_2$ zusammengehalten; die beiden entstehenden Typen: H_2 und HCl bleiben durch dasselbe Radical zusammengehalten; gerade so wie dieses Radical die beiden Typen: $H_2\Theta$ und $H_2\Theta$ (also $2H_2\Theta$) zu Schwefelsäurehydrat zusammenzuhalten in Stande ist. Man hat:

Typus.	Schwefelsäure.	Typus.	Sulfophenylsäure.	Typus.	Sulfophenylchlorid.
$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\H\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\H\\HCl\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \overset{''}{S}\Theta_2.Cl.\end{matrix}$

Die Analogie der Sulfophenylsäure mit der Schwefelsäure ist also vollständig und es ist desshalb ungeeignet, diese Säure in anderer Weise zu betrachten wie die Schwefelsäure und ihr eine eigenthümliche Constitution zuzuschreiben. — Man kann sogar aus dem Schwefelsäurehydrat durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid, indem nur die Hälfte des typischen Sauerstoffs durch Chlor ersetzt wird und nur 1 HCl sich loslöst, einen dem Sulfophenylchlorid entsprechenden Körper darstellen; das Chlorschwefelsäurehydrat ($S\Theta_2HCl$). Man hat:

Schwefelsäurehydrat.	gibt	Chlorschwefelsäurehydrat.	Sulfophenylsäure.	gibt	Sulfophenylchlorid.
$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$		$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ S\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta \\ Cl \\ \hline H\ Cl\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$		$\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ \overset{''}{S}\Theta_2.Cl \\ \hline H.Cl.\end{matrix}$

Soll der Bildung des Sulfophenylchlorids wegen die Sulfophenylsäure als gepaart betrachtet werden, so muss folgerichtig der Bildung des Chlorschwefelsäurehydrats wegen auch die Schwefelsäure als gepaarte Säure angesehen und dem Typus: $H_2\Theta$ zugezählt werden:

Schwefelsäure.	Sulfophenylsäure.
$\left.\begin{matrix}H(S\Theta_2)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5(S\Theta_2)\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$

Das Chlorschwefelsäurehydrat ist dann das Chlorid desselben Radicals, welches, wenn es 1 H im Typus $H_2\Theta$ ersetzt, die Schwefelsäure erzeugt, gerade so wie das Sulfophenylchlorid für das Chlorid des gepaarten Radicals ($\Theta_6H_5S\Theta_2$) ge-

halten wird, dessen dem Wassertyp zugehörige Verbindung die Sulfophenylsäure ist:

Chlorschwefelsäurehydrat.	Sulfophenylchlorid.
$H(S\Theta_2)\Theta . Cl$	$\Theta_6H_5(S\Theta_2) . Cl$

und sie gibt in der That mit Wasser wieder Schwefelsäurehydrat genau so wie das Sulfophenylchlorid wieder Sulfophenylsäure erzeugt.

Alle diese Betrachtungen zeigen, dass zwischen den häufig als gepaart bezeichneten Verbindungen und den übrigen chemischen Verbindungen kein Unterschied in der Constitution vorhanden ist und dass sämmtliche in neuerer Zeit gegebenen Definitionen der gepaarten Verbindungen bei einiger Consequenz dazu führen müssen, alle organische Verbindungen als gepaarte Verbindungen zu betrachten. 354.

Wenn die chemischen Formeln ihren Zweck erreichen sollen, den nämlich, an die Metamorphosen der durch sie ausgedrückten Körper zu erinnern, so müssen offenbar Analogieen im Verhalten auch durch analoge Schreibweise der Formeln ausgedrückt werden; es ist nicht zulässig, dasselbe Verhalten, welches man bei gewissen Körpergruppen in einer bestimmten Weise durch Formeln ausdrückt, bei andern Körpern durch völlig verschiedene Schreibweise der Formeln darzustellen. Da man nun dermalen zur Darstellung des chemischen Verhaltens die typische Schreibweise der Formeln für besonders geeignet hält, so ist es offenbar am zweckmässigsten, diese typische Anschauung und Schreibweise so weit als möglich und namentlich auch auf die s. g. gepaarten Verbindungen auszudehnen. Thut man dies, so treten zahlreiche Analogieen hervor, die vollständig verhüllt bleiben, wenn man für eine Körpergruppe die eine, für eine andere dagegen eine andere Schreibweise der Formeln anwendet.

Dass dabei einzelne Körper durch verhältnissmässig complicirte Formeln dargestellt werden müssen, ist nicht zu vermeiden. Es liegt eben in der Natur der Sache, dass ein complicirt zusammengesetzter Körper, von welchem man viele Metamorphosen kennt, wenn man alle oder wenigstens eine grössere Anzahl dieser Metamorphosen durch die Formel ausdrücken will, auch durch eine complicirte Formel dargestellt werden muss.

Schliesslich muss noch auf eine eigenthümliche Wirkungsweise der Schwefelsäure auf einige organische Substanzen aufmerksam gemacht werden, weil man daraus eine neue Definition der gepaarten Verbindungen herleiten zu können geglaubt hat. 355.

Es ist früher schon erwähnt worden (§. 306), dass bei Einwirkung der Schwefelsäure (besonders der wasserfreien oder der rauchenden Schwefelsäure) auf organische Substanzen bisweilen dem Radical dieser Verbindungen Wasserstoff entzogen wird und dass so das Radical seine Basicität ändert, indem z. B. aus einem einatomigen Radical ein zweiatomiges entsteht. So werden bisweilen Sulfosäuren (s. g. gepaarte Säuren) erzeugt, die der Art ihrer Bildung nach als Verbindungen eines gewissen (z. B. eines einatomigen) Radicals betrachtet werden können, die aber, einmal gebildet, ihren Zersetzungen und allen Analogieen nach als Verbindungen eines andern wasserstoffärmeren (z. B. zweiatomigen) Radicals angesehen werden müssen.

Solche Verbindungen sind bis jetzt verhältnissmässig wenige bekannt und diese sind verhältnissmässig wenig studirt. Das bekannteste und gleichzeitig beweisendste Beispiel ist das folgende:

Aus dem ölbildenden Gase (Elayl = C_2H_4), welches, wie mehrfach erwähnt, die Rolle eines zweiatomigen Radicales spielt, entsteht durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure Carbylsulfat (= $C_2H_4S_2O_6$), aus diesem durch Einwirkung von kaltem Wasser: Aethionsäure (= $C_2H_6S_2O_7$) und aus beiden durch Einwirkung von siedendem Wasser: Isäthionsäure (= $C_2H_6SO_4$). Schreibt man diese Verbindungen typisch, mit Beibehaltung der Radicale, aus welchen sie erzeugt wurden, so erhalten sie die Formeln:

Carbylsulfat.	Aethionsäure.	Isäthionsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\ \overset{''}{SO_2}\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}\\ \overset{''}{SO_2}\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\ \overset{''}{SO_2}\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}\\ \overset{''}{SO_2}\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\ \overset{''}{SO_2}\end{matrix}\right\}O.$ $\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}O.$

deren Typen die folgenden sind:

$\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\\ H\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\\ H\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O.\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O.\\ H\end{matrix}$

Alle diese Körper können auch aus dem Alkohol oder dem Aether erhalten werden, in welchen das einatomige Radical: Aethyl = C_2H_5 angenommen wird. Bei dieser Bildung geht also das einatomige Radical Aethyl (= C_2H_5) durch Verlust von H in das zweiatomige Radical: Elayl (= C_2H_4) über.

Etwas Aehnliches findet wahrscheinlich bei der Bildung der Sulfoessigsäure bei Einwirkung rauchender Schwefelsäure auf Essigsäure, und bei Bildung der Sulfobenzoësäure aus Benzoësäure statt. Durch Einwirkung der Schwefelsäure werden die einatomigen Radicale: Acetyl und Benzoyl (= $C_2\overset{'}{H_3}O$ und $C_7\overset{'}{H_5}O$) durch Verlust von H in die zweiatomigen Radicale: $C_2\overset{''}{H_2}O$ und $C_7\overset{''}{H_4}O$ übergeführt. Man hat:

Typus.	Essigsäure.	Benzoesäure.
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{'}{H_3}O\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7\overset{'}{H_5}O\\ H\end{matrix}\right\}O.$

Typus.	Sulfoessigsäure.	Sulfobenzoesäure.
$\begin{matrix}H\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\\ \left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O\\ H\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{''}{H_2}O\\ \overset{''}{SO_2}\end{matrix}\right\}O$ $\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_7\overset{''}{H_4}O\\ \overset{''}{SO_2}\end{matrix}\right\}O.$ $\left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}O.$

So dass die Bildung dieser beiden Sulfosäuren der Bildung der Isäthionsäure aus Alkohol völlig analog ist:

Typus.	Alkohol.
$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{'}{H_5}\\ H\end{matrix}\right\}O.$

Typus. Isäthionsäure.

$$\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ H\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{S\Theta_2}\\ H_2\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta.\\ \}\Theta.\end{matrix}$$

Man kann sich von dem Vorgang bei der Bildung dieser Sulfosäuren eine 356.
gewisse Rechenschaft geben, wenn man annimmt, dass die Schwefelsäure in diesen Fällen etwas anders einwirkt, wie gewöhnlich bei Einwirkung auf organische Substanzen. Während gewöhnlich die Vereinigung mehrerer Molecüle zu einem dadurch stattfindet, dass das zweiatomige Radical der Schwefelsäure sich so umlagert, dass die eine Hälfte desselben an die Stelle von 1 Atom des typischen Wasserstoffs der organischen Substanz tritt, z. B.:

Sulfocarbolsäure. Sulfophenylsäure.

vor: nach: vor: nach:

$$\frac{\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_6H_5}\\H\end{matrix}\right\}\Theta}{\overset{''}{S\Theta_2}.\Theta} \qquad \begin{matrix}\overset{'}{\Theta_6H_5}\\ \overset{''}{S\Theta_2}\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta\\ \}\Theta\end{matrix} \qquad \frac{\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_6H_5}\\H\end{matrix}}{\overset{''}{S\Theta_2}.\Theta} \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_6H_5}\\ \overset{''}{S\Theta_2}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

erfolgt in diesen Fällen der Angriff der Schwefelsäure auf die organische Substanz gewissermassen von der andern Seite; statt an die Stelle von typischem Wasserstoff zu treten, tritt die eine Hälfte des zweiatomigen Radicals $\overset{''}{S\Theta_2}$ an die Stelle von 1 At. H, welches dem Radical der organischen Substanz angehörte, z. B.:

Isäthionsäure. Sulfoessigsäure.

vor: nach: vor: nach:

$$\frac{\overset{''}{S\Theta_2}.\Theta}{\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_2H_5}\\H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \begin{matrix}H\\ \overset{''}{S\Theta_2}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta\\ \}\Theta\end{matrix} \qquad \frac{\overset{''}{S\Theta_2}.\Theta}{\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_2H_3\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta} \qquad \begin{matrix}H\\ \overset{''}{S\Theta_2}\\ \overset{''}{\Theta_2H_2\Theta}\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta.\\ \}\Theta.\end{matrix}$$

Bei Bildung dieser Sulfosäuren wird also das Radical der organischen Sub- 357.
stanz verändert.

Will man nun, wie dies in neuester Zeit mehrfach geschehen ist *), nur diejenigen Säuren als gepaart bezeichnen, bei welchen durch Einwirkung von Schwefelsäure das Radical selbst verändert wird, so gehören nur: die Sulfoessigsäure, die Sulfobenzoesäure und die Sulfobernsteinsäure zu den gepaarten Säuren; und etwa noch die Aethionsäure und Isäthionsäure, aber diese letzteren nur, wenn man sie aus Alkohol darstellt, während sie nicht gepaart sind, wenn man zu ihrer Darstellung Elayl anwendet.

Alle Bemühungen, dem vor jetzt 20 Jahren eingeführten Wort „ge- 358.
paart", von welchem man sich allmählig überzeugte, dass es eigentlich

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. CII. 245; CV. 183.

keinen Begriff hat und dass die Unterschiede, die es ausdrücken sollte, in der That nicht stattfinden, wieder einen Begriff beilegen zu wollen, sind vergeblich geblieben und werden voraussichtlich vergeblich bleiben, weil solche Unterschiede nicht vorhanden sind. Es wäre desshalb offenbar am geeignetsten, den Begriff und die Bezeichnung „gepaart“ vollständig aufzugeben.

Basicitätsgesetz.

359. Mit dem Namen **Basicitätsgesetz** oder **Gesetz der Sättigungscapacität** (loi de basicité) hat man verschiedene Regeln bezeichnet, nach welchen die Basicität, d. h. die Anzahl der basischen (leicht durch Metalle vertretbaren) Wasserstoffatome einer Verbindung aus der Basicität derjenigen Körper sollte hergeleitet werden können, durch deren gegenseitige Einwirkung die betreffende Substanz erzeugt wird.

Da das Gesetz der Basicität stets mit den Ansichten über gepaarte Verbindungen in Zusammenhang gebracht und wesentlich als Gesetz der Basicität der gepaarten Verbindungen mitgetheilt wurde, so kann es nicht wundern, dass es alles das Unsichere und Willkürliche theilt, wodurch die Ansichten über gepaarte Verbindungen stets charakterisirt waren. Diese Unsicherheit wird weiter dadurch noch erhöht, dass der Begriff der Basicität selbst ein sehr wenig feststehender ist, so dass ein und derselbe Körper bald als neutral, bald als einbasische Säure, ein anderer bald als einbasisch, bald als zweibasisch betrachtet wird.

360. Das erste Basicitätsgesetz wurde von Gerhardt aufgestellt, gelegentlich seiner ersten Abhandlung über die gepaarten Verbindungen (§. 329). Damals (1839), sowie in seinem Précis (1844—45), nachdem er seine Ansichten über die gepaarten Verbindungen wesentlich geändert (§§. 330, 331) und namentlich viel weiter ausgedehnt hatte, und selbst noch in der mit Laurent über die Anilide veröffentlichten Arbeit (§. 335) drückte er es aus:

Die Basicität oder die Sättigungscapacität einer gepaarten Verbindung ist immer um 1 kleiner als die Summe der Basicitäten der Körper, durch deren Paarung die Verbindung entstanden ist. Oder

$$S = \Sigma - 1,$$

worin S die Basicität der gepaarten Verbindung, Σ die Summe der Basicitäten der sich durch Paarung vereinigten Körper bezeichnet.

Man gab diesem Gesetz auch die Form:

$$B = (b + b') - 1,$$

worin B die Basicität des Productes b und b′ die Basicitäten der einwirkenden Substanzen ausdrücken.

In dieser Form war das Gesetz anwendbar auf alle die Körper, die man damals zu den gepaarten zählte: auf die Aether, die Amide, die Anilide, die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Säuren und Kohlenwasserstoffe entstehenden Sulfosäuren etc.

Es zeigte z. B.:

Dass die Aethylschwefelsäure eine einbasische Säure ist, weil sie durch Paarung aus der zweibasischen Schwefelsäure und dem neutralen (Basicität = O) Alkohol entsteht:

$$B = 2 + 0 - 1 = 1.$$

Es zeigte, dass die Aethylphosphorsäure zweibasisch ist, weil die auf den neutralen Alkohol einwirkende Phosphorsäure eine dreibasische Säure ist:

$$B = 3 + 0 - 1 = 2.$$

Es zeigte ebenso, dass die Sulfoessigsäure zweibasch sein muss, weil die Basicität der Schwefelsäure = 2, die der Essigsäure = 1 ist:

$$S_2O_8H_2 + C_4H_4O_4 = C_4H_4S_2O_{10} + H_2O_2$$
$$B = 2 + 1 - 1 = 2.$$

Ferner, dass die durch Einwirkung der zweibasischen Oxalsäure auf Ammoniak (dessen Basicität = 0) entstehende Oxaminsäure eine einbasische Säure ist:

$$C_2O_8H_2 + NH_3 = C_4H_3NO_6 - H_2O_2$$
$$B = 2 + 0 - 1 = 1.$$

Und ebenso, dass die Oxanilsäure, weil sie aus der zweibasischen Oxalsäure und dem Anilin (dessen Basicität = 0 ist) entsteht, ebenfalls einbasisch ist.

Aber es sagt ausserdem, wie Laurent und Gerhardt sich ausdrücken, in che- 361.
mische Sprache übersetzt, dass eine einbasische Säure nur neutrale Aetherarten, neutrale Amide, neutrale Anilide liefert, aber weder saure Aetherarten, noch Amidsäuren, noch Anilidsäuren. Dass dagegen die zweibasischen Säuren (wie Oxalsäure, Schwefelsäure, Camphorsäure) zu gleicher Zeit derartige neutrale gepaarte Verbindungen geben können, sowie auch saure Aetherarten, Amidsäuren und Anilidsäuren; dass aber in diesen gepaarten Säuren die Basicität stets um eine Einheit kleiner ist, als dieselbe in den zweibasischen Säuren vor der Paarung war.

Strecker machte dann (vgl. §. 336) darauf aufmerksam, dass die Formel Ger- 362.
hardt's auf manche Körper passe, auf andere dagegen nicht. Er führt z. B. an, das Oxanilid (= $Θ_{14}H_{12}N_2Θ_2$) müsse der Gerhardt'schen Formel nach eine einbasische Säure sein, denn:

$$B = (2 + 0) - 1 = 1.$$

Es entstehe aus:

$$C_4H_2O_8 + 2C_{12}H_7N - 4HO = C_{28}H_{12}N_2O_4.$$

Nichtsdestoweniger sei es ein neutraler Körper. Man könne zwar eine Aushülfe darin finden, dass man annehme, zuerst paare sich ein Anilin mit Oxalsäure, die Basicität sei dann:

$$B = (2 + 0) - 1 = 1.$$

Das so entstandene Product paare sich dann nochmals mit Anilin, wodurch die Basicität = 0 werde.

$$B = (1 + 0) - 1 = 0.$$

Er hob weiter hervor, dass die Anzahl der ausgetretenen Wasseratome (= HO) einen grossen Einfluss auf die Sättigungscapacität der gepaarten Verbindung habe; es sei darum nothwendig, diese Anzahl der ausgetretenen Wasseratome in die das Basicitätsgesetz ausdrückende Formel einzuführen. Behält man die von Gerhardt eingeführten Bezeichnungen: B, b, b' bei und drückt die Anzahl

der bei der Paarung austretenden Wasseratome (oder was dasselbe ist, der bei der Spaltung eintretenden Wasseratome) durch n aus, so ist die Basicität der gepaarten Verbindung:

$$B = b + b' - \frac{n}{2}.$$

Für den oben erwähnten Fall des Oxanilids hat man z. B.:

$$B = (2 + 0) - 2 = 0.$$

Er bemerkte dabei, die von Gerhardt vorgeschlagene Form sei nur ein specieller Fall dieser allgemeineren Formel, der indessen am häufigsten vorkomme, wenn nämlich n = 2. Und er zeigte, dass sich für eine grosse Anzahl gepaarter Verbindungen die Basicität aus dieser Formel in Uebereinstimmung mit den Resultaten der Versuche ergebe.

363. In seiner Erwiederung gegen Strecker's Bemerkungen (§. 337) suchte Gerhardt dann zu zeigen, dass Strecker's Formel nur eine veränderte Form der von ihm gegebenen sei. Strecker dividire sein n durch 2, weil immer 2HO, 4HO, 6HO etc., mit andern Worten $1H_2\Theta$, $2H_2\Theta$, $3H_2\Theta$ austrete. Nach seinen früheren Mittheilungen über das Basicitätsgesetz müsse dieses in folgender Weise angewandt werden.

Wenn 1 Mol. eines Körpers sich mit einem Molecül eines andern paare, so ist die Basicität des Productes:

$$B = b + b' - 1.$$

Paaren sich dagegen 2 Mol. eines Körpers b mit einem Molecül eines Körpers b', so habe man:

für das erste Molecül $(b + b') - 1 = b''$
für das zweite . . $(b + b'') - 1$.

Ebenso: wenn 3 Mol. eines Körpers mit einem Molecüle eines andern sich paaren:

für das erste . . $(b + b') - 1 = b''$
für das zweite . . $(b + b'') - 1 = b'''$
für das dritte . . $(b + b''') - 1$.

Seine Regel gebe also immer dasselbe Resultat wie die von Strecker und diese drücke in der That nichts anderes aus als die von ihm gegebene, da, wie er gezeigt habe, bei jeder Paarung 1 Molecül Wasser (= $H_2\Theta$) austrete.

364. Später (1855) sprach Piria die Ansicht aus: die Anzahl der bei Paarungen austretenden (oder der bei Spaltung eintretenden) Wasseräquivalente (1 Aeq. = HO = $^1/_2 H_2\Theta$) stehe stets in einfacher Beziehung zur Anzahl der sich paarenden Körper. Für n sich paarende Körper sei die Anzahl der sich ausscheidenden Aequivalente Wasser:

$$= 2\,(n - 1).$$

Also bei Paarungen von 2 Körpern = 2, von 3 Körpern = 4, von 4 Körpern = 6 etc.

365. Dieser Ausdruck wurde dann von Gerhardt in die das Basicitätsgesetz ausdrückende Formel aufgenommen. So natürlich, dass er statt der Anzahl der austretenden Wasseräquivalente die der Wassermolecüle gebrauchte (1 Aeq. = HO; ein Molecül = $H_2\Theta$ = 2HO), also statt 2 (n — 1) nur n — 1 in die Formel einführte.

Das Basicitätsgesetz erhielt so die Form:

$$B = b + b' - (n - 1),$$

worin n die Anzahl der sich paarenden Substanzen, b die Basicität des einen, b' die des andern sich durch Paarung vereinigenden Körpers bedeutet. Da sowohl b als b' die Basicität mehrerer Molecüle ausdrücken können, insofern mehrere Molecüle einer Substanz sich nicht mit einem Molecül einer andern paaren können, so hätte man offenbar besser die allgemeinere Form gewählt:

$$B = mb + nb' - ((m + n) - 1),$$

worin m und n die Anzahl der Molecüle der sich paarenden Substanzen bezeichnen, deren Basicitäten b und b' sind.

Seit dieser Zeit haben einzelne Chemiker sich der alten, andere der neueren Formel Gerhardt's, noch andere der Formel von Strecker bedient. Man hat wiederholt Beispiele von gepaarten Verbindungen aufgeführt, die mit der einen Formel in Uebereinstimmung, mit der andern dagegen in Widerspruch stehen. Strecker hat ausserdem darauf hingewiesen, dass Gerhardt's letzte Formel schon darum unsicherer sei, wie die von ihm gegebene, weil sie das Piria'sche Gesetz (§. 364) einschliesse und daher nur insofern richtig sei als dieses sich bewähre. Während man so das Basicitätsgesetz in der einen oder andern Form als „allgemeingültiges Gesetz" hinstellte, für welches keine oder wenigstens nur höchst wenige Ausnahmen stattfänden, unterliess man, seine Richtigkeit genauer zu prüfen; man übersah, dass es auf die allereinfachsten Verbindungen, die den gegebenen Definitionen nach als gepaart betrachtet werden müssen, nicht passt; man übersah, dass man sich bei seiner Anwendung die allergrösste Willkürlichkeit erlaubte. 366.

Auf einen Theil dieser Uebelstände ist von Beketoff schon hingewiesen worden *) (1853). Er führt z. B. an: nach den für die gepaarten Verbindungen gegebenen Definitionen müssen die folgenden Fälle dahin gerechnet werden: 367.

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_7H_5\Theta \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{Benzoesäure-äther.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_7H_5\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_7H_5\Theta \\ C_2H_3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{Acetyl-Benzoyl-anhydrid.}$$

$$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} CH_3 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ CH_3 \end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{Aethylmethyl-äther.}$$

Sowohl Strecker's als Gerhardt's Regel passt nur auf den ersten dieser drei Fälle; sie geben beide, wenn man die Basicität der Benzoesäure = 1, die des Alkohols = 0 nimmt, die Basicität des Productes = 0.

$$B = (1 + 0) - 1 = 0.$$

Für den zweiten Fall hat man, da die Basicität jeder der beiden Säuren zu 1 angenommen werden muss:

$$B = (1 + 1) - 1 = 1$$

d. h. die wasserfreien Säuren müssten noch einbasische Säuren sein, was sie nicht sind.

*) Bulletin de l'Acad. d. St. Petersbourg. XII. 369.

Für den dritten Fall endlich gibt die Formel, da die Basicität jedes der beiden Alkohole = 0 ist:

$$B = (0 + 0) - 1 = -1$$

eine negative Grösse, die in diesem Fall durchaus keinen Sinn hat.

Für drei Körper, die offenbar für vollständig analog betrachtet werden müssen, geben beide Regeln drei verschiedene Basicitäten: + 1, 0 und − 1.

368. Mit welcher Willkür das s. g. Gesetz der Basicität gehandhabt wurde, zeigt deutlich das folgende Beispiel.

Die durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Carbolsäure (Phenylalkohol) entstehende Sulfocarbolsäure (Phenylschwefelsäure vgl. §§. 345, 346) ist eine einbasische Säure. Beide Basicitätsgesetze (das von Strecker und das von Gerhardt) zeigen, dass sie dies sein muss, wenn man den Phenylalkohol als indifferent, seine Basicität also = 0, die Schwefelsäure aber als zweibasisch annimmt:

$$B = (2 + 0) - 1 = 1.$$

Die Nitrosubstitutionsproducte der Carbolsäure sind einbasische Säuren, das Basicitätsgesetz zeigt, dass dies so sein muss, wenn man die Carbolsäure, wie die Essigsäure, für eine einbasische Säure hält, ihr also die Basicität = 1 gibt Man hat:

für Mononitrocarbolsäure:

$$B = (1 + 1) - 1 = 1,$$

für Trinitrocarbolsäure (Pikrinsäure):

$$B = (3 + 1) - 3 = 1.$$

Dabei wird einmal die Basicität der Carbolsäure = 1, das anderemal = 0 in Rechnung gebracht; so entsteht dann ein „allgemeingültiges Gesetz.“

369. Man überzeugt sich in der That schon an einfachen Beispielen, dass das s. g. Basicitätsgesetz nicht allgemein richtig ist und dass es dies auch nicht sein kann.

Der Aethylalkohol und der Phenylalkohol (Carbolsäure) sind völlig analoge Körper:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Betrachtet man beide, obgleich sie ein Atom Wasserstoff enthalten, der durch Metalle ersetzbar ist, als indifferent, weil dieser Wasserstoff nur mit einiger Schwierigkeit gegen Metalle ausgetauscht wird; setzt man ihre Basicität also = 0, so passen die durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Säuren (vgl. §§. 345, 446) zum Basicitätsgesetz; man hat:

$$B = (2 + 0) - 1 = 1.$$

Die aus dem Phenylalkohol entstehenden Nitrosubstitutionsproducte (Nitrocarbolsäure, Trinitrocarbolsäure dagegen passen nicht:

$$B = (1 + 0) - 1 = 0,$$

sie müssten indifferent sein, während sie einbasische Säuren sind.

Andererseits ist der Phenylalkohol (Carbolsäure) auch mit der Benzoesäure analog:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

beide können, weil 1 Atom H mit einer **gewissen** Leichtigkeit durch Metalle vertreten wird, als einbasische Säuren (Basicität = 1) betrachtet werden. Dann gibt das Basicitätsgesetz die Basicität der Nitrosubstitutionsproducte richtig an, denn die Nitrobenzoesäure ist wie die Nitrocarbolsäuren einbasisch, so wie dies das Gesetz zeigt:

$$B = (1 + 1) - 1 = 1.$$

Nimmt man aber beide Körper, wie dies eben geschah, **einbasisch**, so müssten die durch Einwirkung von Schwefelsäure entstehenden Säuren: Sulfocarbolsäure (Phenylschwefelsäure) und Sulfobenzoesäure zweibasisch sein; denn:

$$B = (2 + 1) - 1 = 2.$$

In der That ist auch die Sulfobenzoesäure eine zweibasische Säure, die Sulfocarbolsäure dagegen ist **einbasisch**, sie passt nicht.

Man sieht also von den drei Körpern:

Alkohol.	Carbolsäure Phenylalkohol.	Benzoesäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta,$

die offenbar völlig analog sind, und auch sonst so betrachtet werden, muss der erste als indifferent (Basicität = 0), der zweite einmal als indifferent, das anderemal als einbasisch, der dritte beide male als einbasisch angesehen werden, wenn das s. g. Basicitätsgesetz die Basicität der durch Einwirkung von Salpetersäure und von Schwefelsäure entstehenden Producte richtig ergeben soll.

Man überzeugt sich leicht, dass ein grosser Theil der Mangelhaftigkeit des 370.
Basicitätsgesetzes in der Unsicherheit seinen Grund hat, die die Bestimmung der Basicität eines Körpers darbietet.

Die Benzoesäure wird allgemein als **einbasische** Säure betrachtet, weil das eine Atom typischen Wasserstoffs mit **gewisser** Leichtigkeit durch Metalle ersetzt werden kann. Für den Phenylalkohol (Carbolsäure) ist diese **gewisse** Leichtigkeit schon geringer und man nennt desshalb diesen Körper bisweilen eine einbasische Säure, bisweilen einen indifferenten Alkohol. Im Aethylalkohol endlich kann zwar der typische Wasserstoff auch noch durch Metall vertreten werden, die **gewisse** Leichtigkeit ist aber jetzt sehr klein, man führt desshalb den Alkohol nur als indifferenten Körper auf. Wenn ein Körper als indifferent oder aber als einbasische Säure betrachtet werden soll, je nachdem die gewisse Leichtigkeit, mit welcher sein typischer Wasserstoff durch Metall vertretbar ist, gerade klein oder gross ist, so ist der Willkür freier Spielraum gelassen. Dann kann man die Basicität so **wählen**, dass das Basicitätsgesetz für alle Fälle richtig ist *). Will man dagegen einen jeden Körper als einbasisch betrachten, welcher 1 Atom durch Me-

*) Diese Unsicherheit der Ausdrücke indifferent und einbasisch und die Schwierigkeit festzustellen, ob manche Körper das eine oder das andere seien, ist von Gerhardt wiederholt hervorgehoben worden. Er machte auch darauf aufmerksam, dass sein Basicitätsgesetz auf solche „Grenzkörper“ (corps limites) nicht angewandt werden könne oder dass es für dieselben wenigstens im Unsicheren lasse.

talle oder Radicale vertretbaren (d. h. typischen) Wasserstoffs enthält, so ist das Basicitätsgesetz in der Hälfte der Fälle unrichtig.

Während so einerseits die Unsicherheit in der Bestimmung (resp. Willkür in der Wahl) der Basicität der sich paarenden Substanzen das Basicitätsgesetz illusorisch macht, wird dies Gesetz andererseits auch dadurch schwankend, dass dieselbe Unsicherheit sich bei Bestimmung der Basicität des Productes wiederholt.

Soll z. B. das Succinimid als indifferent oder als basisch betrachtet werden? Da es mit Silberoxyd leicht eine salzartige Verbindung erzeugt:

Succinimid.	Silbersuccinimid.
$N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_4H_4\Theta_2}\\ H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_4H_4\Theta_2},\\ Ag\end{matrix}\right.$

so hat man alle Berechtigung, es eine einbasische Säure zu nennen. Thut man dies, so ist das Basicitätsgesetz von Strecker im Nachtheil, gegenüber der älteren und der neueren Formel von Gerhardt. Die letzteren geben beide die Basicität = 1; denn:

$$B = (2 + 0) - 1 = 1,$$

während die Formel von Strecker die Basicität = 0 gibt. Man hat:

$$\Theta_4H_6\Theta_4 + NH_3 - 2H_2\Theta = \Theta_4H_5N\Theta_4$$

also:

$$B = (2 + 0) - 2 = 0.$$

Dasselbe gilt von der Cyansäure, die man, weil sie mit fast allen Basen salzartige Verbindungen erzeugt, allgemein als einbasische Säure betrachtet, während sie gleichzeitig (vollständig dem Succinimid analog) als Imid der zweibasischen Kohlensäure betrachtet wird.

Dieselbe Bemerkung kann noch für viele Körper z. B. für die Amide der einbasischen Säuren gemacht werden. Die Basicität dieser Körper ergibt sich aus allen Basicitätsgesetzen = 0, und doch weiss man, dass viele Amide z. B. das Acetamid ein Atom Wasserstoff sogar mit einer gewissen Leichtigkeit gegen einzelne Metalle austauschen. Z. B.:

Acetamid.	Quecksilberacetamid.
$N\left\{\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_2H_3\Theta}\\ H\\ H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_2H_3\Theta}\\ Hg\\ H.\end{matrix}\right.$

371. Diese Unsicherheit in der Feststellung der Basicität der sich durch Paarung vereinigenden Substanzen und des entstehenden Productes, hat Beketoff veranlasst *) von diesen Basicitäten zunächst vollständig abzusehen und in einer Gleichung nur auszudrücken, wieviel überhaupt vertretbare Wasserstoffe ein durch Paarung entstehender Körper enthält. Er gibt die Formel:

$$a\,H + b\,H - c\,H = z\,H$$

*) In der §. 367 erwähnten Abhandlung.

oder einfacher:

$$a + b - c = z,$$

worin a und b die Anzahl der vertretbaren Wasserstoffatome (d. h. der typischen Wasserstoffatome, oder wie Beketoff sich ausdrückt, des „Paarungs-Wasserstoffs), c die Anzahl der Wasserstoffatome, die in Form von Wasser (oder Salzsäure) bei der Paarung austreten, und z die Anzahl der typischen oder vertretbaren Wasserstoffatome des Productes ausdrückt.

Beketoff dehnt dabei einerseits den Begriff der Paarung (Copulation) aus, indem er alle die Körper als durch Paarung entstanden betrachtet, die durch Vereinigung zweier Substanzen unter Austritt von Wasser, Salzsäure, Chlormetallen *) etc. entstehen; im Allgemeinen also alle die Körper, welche der typischen Betrachtung nach als durch Eintritt eines Radicales an die Stelle von typischem Wasserstoff entstanden angesehen werden können. Er schliesst aber andererseits alle diejenigen Substanzen aus, bei welchen der typische Wasserstoff unvertreten bleibt, dagegen Wasserstoff innerhalb das Radicales ersetzt wird, also die Chlor-, Brom-, Nitrosubstitutionsproducte.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die von Beketoff gegebene For- 372.
mel für alle die Metamorphosen, welche er Paarung nennt, richtig ist; sie drückt aber in der That auch Nichts weiter aus, als was ohnedies schon in einer in typischen Formeln geschriebenen Zersetzungsgleichung steht. Z. B.:

Bildung von Benzoesäureäther aus Benzoesäure und Alkohol:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta - \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$1 + 1 - 2 = 0.$$

Bildung von Benzoesäureäther aus Benzoylchlorid und Alkohol:

$$\Theta_7H_5\Theta.Cl + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta - HCl = \left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$0 + 1 - 1 = 0.$$

Bildung von Benzamid aus Benzoeäther und Ammoniak:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N - \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N.$$

$$0 + 3 - 1 = 2.$$

Beketoff's Formel drückt also aus, wieviel Wasserstoffatome einer Verbindung noch durch Radicale vertretbar sind, wenn dies bei den einwirkenden Substanzen bekannt ist. Sie gibt, wie Beketoff sich ausdrückt, den Grad der Paarung (degré de copulation) an.

Will man in dieser Formel gleichzeitig die Basicität der sich paarenden Sub- 373.
stanzen ausdrücken, um so die Basicität des entstandenen Körpers herzuleiten, so

*) Die Metalle werden in Beketoff's Gleichung in derselben Weise wie der Wasserstoff in Rechnung gebracht.

hat man nur nöthig, den basischen Wasserstoff besonders zu bezeichnen, etwa mit einem über den Buchstaben oder die Zahl gesetzten Strich.

Man hat z. B. für die Bildung der wasserfreien Säuren:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta - \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta.$$

$$\overline{1} + \overline{1} - \overline{2} = 0.$$

Oder für die Bildung der Oxaminsäure:

$$\Theta_2H_2\Theta_4 + NH_3 - H_2\Theta = \Theta_2H_3N\Theta_3$$

$$\overline{2} + 3 - (\overline{1} + 1) = \overline{1} + 2.$$

Dabei muss das dritte Glied, welches die Anzahl der bei der Paarung austretenden Wasserstoffatome ausdrückt (c), aufgelöst werden in $\frac{\overline{c}+c}{2}$, weil, wie Beketoff vorher zeigt, die eine Hälfte des Wasserstoffs aus dem einen, die andere dagegen aus dem andern sich paarenden Körper stammt. Die allgemeine Gleichung für Bildung der gepaarten Verbindungen wird demnach:

$$\overline{a} + b - \frac{\overline{c}+c}{2} = \overline{z} + z$$

und die Gleichung, die die Bildung der Aminsäuren (z. B. der Oxaminsäure) ausdrückt, ist:

$$\overline{2} + 3 - (\overline{1} + 1) = \overline{1} + 2.$$

Sie zeigt, dass die entstehende Aminsäure noch 3 vertretbare Wasserstoffatome enthält, von welchen eines basisch ist, d. h. durch Metalle ersetzt werden kann.

In derselben Weise hat man für die Bildung des Oxamids und überhaupt der Amide zweibasischer Säuren:

$$\Theta_2H_2\Theta_4 + 2NH_3 - 2H_2\Theta = \Theta_2\Theta_2N_2H_4$$

oder:

$$\overline{a} + 2b - \frac{\overline{c}+c}{2} = \overline{z} + z$$

$$\overline{2} + 6 - (\overline{2}+2) = \overline{0} + 4,$$

woraus man sieht, dass das Oxamid noch 4 Atome vertretbaren Wasserstoffs enthält, von welchen aber keines basisch ist.

374. Es ist kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass Beketoff's Formel, insofern sie als Basicitätsformel angesehen werden soll, an denselben Mängeln Noth leidet, wie die anderen Basicitätsgesetze, wenn gleich in geringerem Grade. Es bleibt immer der Willkür überlassen, welchen Wasserstoff man gerade als basisch betrachten will. Sie zeigt z. B. für das Succinimid:

$$\Theta_4H_6\Theta_4 + NH_3 - 2H_2\Theta = \Theta_4H_5N\Theta_2$$

$$\overline{2} + 3 - (\overline{2}+2) = 0 + 1,$$

dass dieser Körper noch 1 Atom Wasserstoff enthält, sie gibt diesen Wasserstoff aber nicht als basisch, obgleich er durch Metalle ersetzbar ist.

Sie gibt ebenso für das Acetamid:

$$C_2H_4\Theta_2 + NH_3 - H_2\Theta = C_2H_5\Theta N$$
$$\overline{1} + 3 - (\overline{1} + 1) = 0 + 2$$

zwei vertretbare Wasserstoffatome, die der Gleichung nach gleichwerthig erscheinen, während das eine durch Metalle vertreten werden kann.

Die Formel Beketoff's zeigt also niemals etwas mehr als die typisch geschriebenen Formeln; sie lässt in all den Fällen im Unsicheren, in welchen die typischen Formeln es auch thun. Wie dies an sich natürlich ist, da sie im Grund genommen Nichts weiter ist, als ein getrenntes Schreiben der in den typischen Formeln angedeuteten noch vertretbaren Wasserstoffatome.

Beketoff's Betrachtung bietet aber insofern Vorzüge vor den andern Basici- 375.
tätsgesetzen dar, als sie zeigt, dass bei der Bildung der Substitutionsproducte eine andere Art von Reaction stattfindet wie bei den Metamorphosen, die Beketoff zu den Paarungen zählt; insofern bei den ersteren die Vertretung im Radical stattfindet und der typische Wasserstoff ungeändert bleibt, während bei den letzteren typischer Wasserstoff durch Radicale ersetzt wird. Sie zeigt ferner, dass bei den durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Essigsäure und Benzoesäure entstehenden Sulfosäuren (die sich, ebenso wie die Nitrosubstitutionsproducte der Formel nicht fügen) eine eigenthümliche Reaction stattfindet, bei welcher das Radical der organischen Säure verändert und Wasserstoff, der vorher diesem Radical angehörte, in typischen Wasserstoff umgewandelt wird. (vgl. §. 356.)

Fasst man Alles zusammen, so überzeugt man sich leicht, dass kei- 376.
nes der verschiedenen Basicitätsgesetze ein allgemeingültiges G e s e t z ist. Es sind R e g e l n, die innerhalb gewisser Grenzen richtig sind, namentlich bei den Körpern oder Körpergruppen, aus welchen man sie herleitete. Sie können natürlich mit einiger Wahrscheinlichkeit auf nächst-analoge Fälle angewandt werden, gestatten aber nie die Basicität eines Productes mit voller Sicherheit herzuleiten.

Keines der verschiedenen Basicitätsgesetze leistet mehr als dies die typische Anschauung und die typische Schreibweise der Formeln schon thut. Aber auch diese zeigen nur, wieviel Wasserstoffatome überhaupt durch Radicale vertretbar sind (abgesehen von den Chlor-, Brom- und Nitrosubstitutionen, welche innerhalb des Radicales vor sich gehen), nicht aber, ob dieser Wasserstoff gerade leicht durch Metalle oder metallähnliche Radicale oder aber durch saure Radicale ersetzt wird. Dies ergibt sich bis zu einem gewissen Grade aus den früher mitgetheilten Betrachtungen über den Einfluss, den die Natur der in einer Verbindung schon enthaltenen Radicale auf die Natur der Verbindung ausübt und aus den Betrachtungen über den Einfluss der relativen Stellung der Atome auf ihre Natur.

Classification der organischen Verbindungen.

377. Wenn in die zahlreichen Thatsachen der organischen Chemie einige Uebersichtlichkeit gebracht werden soll, so ist es nöthig, dieselben in systematischer Ordnung abzuhandeln. Der Hauptzweck einer jeden Classification ist stets die Uebersichtlichkeit. Aber das System muss gleichzeitig die etwa schon erkannten Gesetzmässigkeiten oder die Regelmässigkeiten und Analogieen, in welchen später vielleicht Gesetzmässigkeiten aufgefunden werden können, besonders hervortreten lassen; es muss die zahlreichen Beziehungen, welche die einzelnen Körper und Körpergruppen untereinander verknüpfen, genügend hervorheben; es muss, mit einem Wort, schon durch die Stellung der Körper im System ein gewisses Bild von ihrer Natur geben. Macht das System dabei noch auf Lücken in der dermaligen Erkenntniss der Thatsachen aufmerksam; deutet es durch die Art der Classification die Existenz dermalen noch unbekannter Körper an; lässt es durch den Platz, den es diesen Körpern anweist, ihre Eigenschaften, ihre Beziehungen und ihre etwaigen Bildungsweisen bis zu einem gewissen Grade voraussehen; so leistet es Alles, was man billigermassen von einem System verlangen kann.

378. Es ist an sich klar, und früher schon mehrfach hervorgehoben worden (vgl. §§. 145, 146), dass ein chemisches System nothwendig auf die chemische Natur der Körper begründet sein muss. Also einerseits auf die Aehnlichkeit ihres Verhaltens, auf ihre chemische Function; andererseits auf ihre verwandtschaftlichen, ihre genetischen Beziehungen. Es muss Beides gleichzeitig und soweit als thunlich gleichmässig berücksichtigen.

Wollte man die Körper nur nach ihren genetischen Beziehungen zusammenstellen, so würde man auf unüberwindliche Schwierigkeiten stossen, weil eine und dieselbe Substanz oft aus einer grossen Anzahl anderer Körper erhalten werden kann, so dass die genetischen Beziehungen ein unendlich vielfach verknüpftes Netz darstellen. Und man würde dabei niemals Uebersichtlichkeit erlangen, weil ihrer chemischen Function nach sehr ähnliche Körper oft sehr weit von einander entfernt werden müssten.

Wollte man andererseits die Systematik einzig auf die chemische Function der Körper begründen und nur die in ihren Eigenschaften ähnlichsten Körper zu sammenstellen, also z. B. alle Alkohole, alle Chloride, alle einbasischen Säuren, alle dem Typus Ammoniak zugehörigen Körper, so würden, weil man den genetischen Beziehungen zu wenig Rechnung trägt, die verwandtschaftlichen Bande, welche die Körper verknüpfen, zu sehr in den Hintergrund treten und so wiederum der Uebersichtlichkeit geschadet.

379. Die chemische Natur der Körper findet ihren Ausdruck in den rationellen Formeln (§. 252). Der typische Theil dieser Formeln drückt wesentlich die chemische Function aus. Die als Radicale geschriebenen Gruppen erinnern an die genetischen Beziehungen.

Die Systematik wird also der chemischen Function und den gene-

tischen Beziehungen gleichzeitig Rechnung tragen, wenn sie die chemischen Verbindungen nach ihren rationellen Formeln ordnet.

Da nun, den früheren Betrachtungen nach, ein und derselbe Kör- 380.
per in verschiedenen Metamorphosen oft völlig verschiedenes Verhalten zeigt und desshalb durch verschiedene rationelle Formeln ausgedrückt werden kann (§. 252), die alle gleichberechtigt oder wenigstens für die Metamorphosen, aus welchen man sie herleitet, berechtigt sind, so wirft sich die Frage auf: welche dieser verschiedenen rationellen Formeln soll zum Zweck der Systematik benutzt werden? Obgleich man also die verschiedenen rationellen Formeln für gleichzeitig berechtigt halten muss, so muss für die Classification eine bestimmte ausgewählt werden. Damit soll durchaus nicht gesagt werden, dass diejenige rationelle Formel, welcher man für die Classification den Vorzug gibt, an sich mehr berechtigt, dass sie rationeller sei wie die andern. Man gibt vielmehr dieser einen Formel nur desshalb den Vorzug, weil sie dem betreffenden Körper eine Stelle im System anweist, durch welche seine Analogieen mit anderen und seine Beziehungen zu anderen Körpern gerade besonders deutlich hervortreten.

Welche von den verschiedenen rationellen Formeln, die für einen Körper möglich sind, für die Classification ausgewählt werden soll, ist eine Frage der Zweckmässigkeit, oder, wenn man will, eine Frage des Taktes. Im Allgemeinen wird man derjenigen den Vorzug geben, welche die meisten, die einfachsten und die wichtigsten Beziehungen eines Körpers ausdrückt.

Man kann z. B. die Essigsäure ausdrücken durch die rationellen Formeln:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{C_2H_3}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{CH_3}\\ \overset{\prime\prime}{C\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Die erste erinnert an die Beziehungen der Essigsäure zum Alkohol und den übrigen Aethylverbindungen, indem sie in der Essigsäure ein Radical $C_2H_3\Theta$ annimmt, welches sich aus dem Radical des Alkohols C_2H_5 durch Eintritt von Θ an die Stelle von H_2 herleitet. Die zweite erinnert an die Beziehungen der Essigsäure zum Acetonitril etc. (§. 246); die dritte endlich deutet die Metamorphosen an, bei welchen neben einer Verbindung des Radicals Carbonyl ($= C\Theta$), eine Verbindung des Radicals Methyl ($= CH_3$) entsteht (vgl. §§. 236, 260). — Für die Classification verdient die erste dieser drei Formeln den Vorzug, weil sie der Essigsäure eine Stelle im System anweist, durch welche die einfachsten und wichtigsten Beziehungen dieser Säure besonders klar hervortreten.

Ebenso sind für den Aldehyd die drei rationellen Formeln berechtigt:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{C_2H_3}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{oder} \quad \overset{\prime\prime}{C_2H_4}.\Theta,$$

von welchen die erstere den Aldehyd als die Wasserstoffverbindung desselben Radicals betrachtet, dessen dem Wassertyp zugehörige Verbindung die Essigsäure ist;

während die zweite an die Bildung des Chlorids: Θ_2H_3Cl erinnert und die dritte endlich andeutet, dass der Aldehyd sich in manchen Reactionen verhält wie das Oxyd desselben zweiatomigen Radicals, dessen dem Wassertyp zugehörige Verbindung das Glycol ist. — Für die Classification verdient wiederum die erstere dieser Formeln den Vorzug, weil sie den Aldehyd in die Nähe der Essigsäure und der übrigen Verbindungen desselben Radicales stellt und so die wichtigsten Beziehungen besonders hervorhebt.

381. Obgleich also bei der Wahl der für die Classification zu benutzenden rationellen Formeln nicht ganz ohne Willkür verfahren werden kann, so ist es doch natürlich nothwendig, dabei eine gewisse Consequenz in Anwendung zu bringen, damit nicht Analogieen verhüllt werden und dadurch die Uebersichtlichkeit Noth leide.

Wenn z. B. für zwei völlig analoge Substanzen zweierlei verschiedene aber für beide Substanzen analoge rationelle Formeln möglich sind, so wird man nicht bei der einen Substanz die eine, bei der andern dagegen die andere rationelle Formel auswählen.

382. Man kann nun bei einer Classification der organischen Verbindungen nach den rationellen typischen Formeln entweder nach den Radicalen ordnen, also diejenigen Körper zusammenstellen, die dasselbe Radical enthalten, aber verschiedenen Typen zugehören, dann wird wesentlich den genetischen Beziehungen Rechnung getragen; oder man kann die Körper zu Gruppen zusammenfassen, welche demselben Typus zugehören, aber verschiedene Radicale enthalten, man berüksichtigt dann wesentlich die chemische Function. Um die organischen Verbindungen vollständig zu charakterisiren und eine möglichst allseitige Kenntniss ihrer zahllosen Beziehungen zu vermitteln, ist es nothwendig, sie nach beiden Methoden zusammenzustellen. Da indess eine vollständige Vereinigung dieser beiden Classificationsprincipien unmöglich ist, so scheint es geeignet, bei der für die Einzelbeschreibung der organischen Verbindungen benutzten Classification den genetischen Beziehungen, d. h. den Radicalen mehr Rechnung zu tragen. In einem späteren Kapitel sollen dann die organischen Verbindungen nach dem andern Princip, also nach der chemischen Function, d. h. den Typen, zusammengestellt und die für den betreffenden Typus charakteristischen Reactionen, also die einer ganzen Gruppe von Verbindungen gemeinsamen chemischen Functionen besprochen werden.

383. In dem speciellen Theil dieses Lehrbuches werden also die organischen Verbindungen in methodischer Reihenfolge abgehandelt. Bei dieser Classification benutzen wir:

I. Das §. 280 erwähnte Verhältniss der Anzahl der Kohlenstoffatome zu der Summe der übrigen Atome einer Verbindung.

Wir theilen danach die organischen Verbindungen in **drei** grosse Klassen, von welchen die erste die nach der allgemeinen Formel $\Theta_n H_{2n}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoffe und alle mit diesen in genetischer Beziehung stehenden Körper umfasst. Die zweite Klasse umfasst die kohlenstoffreicheren Substanzen, also die nach der Formel: $\Theta_{n+3} H_{2n}$ zusammengesetzten Körper, nebst allen ihren Verwandten. Die dritte endlich den Kohlenwasserstoff: $\Theta_{n+6} H_{2n}$ nebst seinen zahlreichen Abkömmlingen.

II. Die **Basicität der Radicale**. Wir machen also, innerhalb jeder der drei Hauptklassen Unterabtheilungen, von welchen die erste die Verbindungen einbasischer Radicale, die zweite die zweibasischen Radicale und ihre Verbindungen, die dritte die Verbindungen der dreibasischen Radicale enthält etc. (vgl. §. 289).

III. Innerhalb der so erhaltenen Gruppen werden zunächst die Verbindungen derjenigen Radicale zusammengestellt, die nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten. Die weiteren Gruppen umfassen dann die Verbindungen derjenigen Radicale, welche sich aus den ersteren durch Eintritt von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff herleiten lassen; und zwar enthält die nächste die Verbindungen der Radicale, die aus den nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden durch Eintritt von 1 Atom Θ an die Stelle von 2 Atom H entstehen; die folgende die Verbindungen derjenigen Radicale, bei welchen 4 Atome H des Kohlenwasserstoffradicals durch 2 Atome Θ vertreten sind etc. (§. 285).

IV. In jeder dieser Gruppen, die nur noch die Verbindungen homologer Radicale enthält (§§. 142, 143), werden dann zunächst die Verbindungen der einfachsten Radicale abgehandelt, an diese reihen sich dann die Verbindungen der um ΘH_2, $2\Theta H_2$. . . $n.\Theta H_2$ reicheren Radicale an.

Die folgende Uebersichtstabelle, in welcher die Radicale zusammengestellt sind, wird die Grundidee dieser Classification verständlich machen: 384.

Klasse: $\Theta_n H_{2n}$.

Einatomige Radicale.	Gruppe 1. $\Theta_n\ H_{2n+1}$	Gruppe 2. $\Theta_n\ H_{2n-1}\ \Theta$	
	$\overset{\prime}{\Theta}H_3$ $\Theta_2\overset{\prime}{H}_5$ $\Theta_3\overset{\prime}{H}_7$ $\Theta_4\overset{\prime}{H}_9$ $\Theta_5\overset{\prime}{H}_{11}$	$\Theta\overset{\prime}{H}\Theta$ $\Theta_2\overset{\prime}{H}_3\Theta$ $\Theta_3\overset{\prime}{H}_5\Theta$ $\Theta_4\overset{\prime}{H}_7\Theta$ $\Theta_5\overset{\prime}{H}_9\Theta$	
Zweiatomige Radicale.	Gruppe 3. $\Theta_n\ H_{2n}$	Gruppe 4. $\Theta_n\ H_{2n-2}\ \Theta$	Gruppe 5. $\Theta_n\ H_{2n-4}\ \Theta_2$
	$\overset{\prime\prime}{\Theta}H_2$ $\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4$ $\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_6$ $\Theta_4\overset{\prime\prime}{H}_8$ $\Theta_5\overset{\prime\prime}{H}_{10}$	$\overset{\prime\prime}{\Theta}\Theta$ $\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta$ $\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta$ $\Theta_4\overset{\prime\prime}{H}_6\Theta$ —	 $\Theta_2\overset{\prime\prime}{\Theta}_2$ $\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta_2$ $\Theta_4\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta_2$ $\Theta_5\overset{\prime\prime}{H}_6\Theta_2$
Dreiatomige Radicale.	Gruppe 6 (und 8) $\Theta_n\ H_{2n-1}$	Gruppe 7 (und 9) $\Theta_n\ H_{2n-3}\ \Theta$	
(auch einatomig vgl. §. 289.)	$\overset{\prime\prime\prime}{\Theta}H$ $\Theta_2\overset{\prime\prime\prime}{H}_3$ $\Theta_3\overset{\prime\prime\prime}{H}_5$	$\Theta_3\overset{\prime\prime\prime}{H}_5\Theta$	

Die Gruppe

1) umfasst die homologe Reihe der Alkohole und alle die zahlreichen, theils aus den Alkoholen, theils aus andern Substanzen sich herleitenden Körper, welche dieselben Radicale enthalten.

2) Die homologe Reihe der s. g. fetten Säuren, nebst ihren zahlreichen Abkömmlingen,

3) die mit dem Elayl (ölbildenden Gas) homologen Kohlenwasserstoffe, die Verbindungen dieser mit Chlor, Brom, Schwefelsäure; die zweiatomigen Alkohole (Glycole) etc.

4) Die Kohlensäure nebst den wichtigen Verbindungen, die dasselbe Radical enthalten (Harnstoff etc.); die Glycolsäure, Milchsäure etc. Die Gruppe

5) enthält eine homologe Reihe zweibasischer organischer Säuren: Oxalsäure, Bernsteinsäure etc.

Dann werden zunächst die Verbindungen der dreiatomigen Radicale abgehandelt, und zwar:

6) Chloroform, Glycerin etc.; dann

7) die wenigen Körper, welche ein dreibasisches von dem Radical des Glycerins sich herleitendes Radical enthalten: Glycerinsäure etc.

Da eine Atomgruppe von gleicher Zusammensetzung, wie das im Glycerin enthaltene dreibasische Radical in andern Verbindungen die Rolle eines einatomigen Radicales spielt (§. 289), so reihen sich zunächst die Verbindungen dieser einatomigen Radicale an. Es enthält also Gruppe:

8) den Allylalkohol, das Senföl und alle die zahlreichen Verbindungen, die sich aus diesen herleiten. Dann folgen

9) die Verbindungen, deren Radical sich aus dem der Allylverbindungen durch Eintritt von Θ an die Stelle von 2 H herleitet: Acrolein, Acrylsäure und alle die Säuren, die mit der Acrylsäure homolog sind: Oelsäure etc.

In der ersten Gruppe werden also zunächst die Methylverbindungen, 385.
dann die Aethylverbindungen und so nach einander die Verbindungen aller mit dem Methyl und Aethyl homologen Radicale besprochen. Für jedes Radical werden alle den verschiedenen Typen zugehörigen Verbindungen, ferner alle die, welche unorganische (kohlenstofffreie) Radicale enthalten und die, welche organische (kohlenstoffhaltige) Radicale enthalten, deren übrige Verbindungen durch frühere Kapitel bekannt sind, abgehandelt. Bei der Betrachtung der einzelnen Körper wird so viel als möglich eine systematische Reihenfolge (nach den Typen) eingehalten; indessen ist es in vielen Fällen, im Interesse des Verständnisses und um den genetischen Zusammenhang der verschiedenen Substanzen besser hervortreten zu lassen, nöthig, von dieser systematischen Reihenfolge abzuweichen und die einzelnen Körper so aneinander zu reihen, wie der eine aus dem andern erhalten werden kann. Damit aber bei diesem freieren Gang der Einzelbeschreibung der systematische Zusammenhang und die typischen Beziehungen nicht allzusehr in den Hintergrund treten, werden noch besonders bei jeder Körpergruppe die wichtigsten Verbindungen in systematischer Uebersicht nach Typen zusammengestellt.

Sind so in der ersten Gruppe alle mit dem Aethylalkohol homologe Alkohole und ihre nächsten Abkömmlinge abgehandelt, d. h. alle

die Verbindungen, die durch chemische Metamorphosen aus jenen entstehen und die noch dasselbe Radical unverändert enthalten; so folgen in der zweiten Gruppe die Verbindungen der Radicale, die aus den Radicalen der Alkohole durch Eintritt von Θ an die Stelle von 2 H entstehen, die also noch dieselbe Basicität besitzen, noch einbasisch sind, wie die Alkoholradicale. Sind dann alle Verbindungen dieser sauerstoffhaltigen einbasischen Radicale abgehandelt, also alle aus den fetten Säuren sich herleitende Substanzen, die noch dasselbe Radical unverändert enthalten; so werden in der dritten Gruppe die Körper betrachtet, deren Radicale sich aus den Radicalen der Verbindungen der ersten Gruppe (Alkohole) durch Austritt von 1 Atom H herleiten und die dadurch zweibasisch geworden sind. Nach diesen zweibasischen Kohlenwasserstoffradicalen und ihren Verbindungen folgen dann die Verbindungen derjenigen sauerstoffhaltigen zweibasischen Radicale, die sich durch Eintritt von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff aus diesen herleiten u. s. f. —

Da Verbindungen vieratomiger Radicale bis jetzt nur verhältnissmässig wenig bekannt sind, so werden diese nicht in besonderen Gruppen zusammengestellt, vielmehr gelegentlich der Körper eingeschaltet, zu welchen sie die meisten Beziehungen zeigen.

386. Im Interesse der Uebersichtlichkeit scheint es geeignet, diese Classification nicht überall streng einzuhalten. So werden z. B. die dem Ammoniaktypus zugehörigen Verbindungen mancher Radicale z. B. der Alkoholradicale (Gruppe 1) nicht bei den übrigen Verbindungen des betreffenden Radicals abgehandelt, sondern erst, wenn alle sonstige Verbindungen dieser homologen Radicale besprochen sind, in eine besondere Gruppe: Ammoniakbasen der Alkoholradicale zusammengestellt. An diese stickstoffhaltigen Verbindungen der Alkoholradicale schliessen sich dann die entsprechenden Phosphor-, Arsen- etc. haltigen Verbindungen an.

In anderen Fällen dagegen werden analoge dem Ammoniaktypus zugehörige Substanzen mit den übrigen Verbindungen desselben Radicales zusammengestellt, je nachdem gerade das eine oder das andere zweckmässiger erscheint, um die Beziehung besser hervortreten zu lassen, auf welche der jetzige Stand der Wissenschaft besonderes Gewicht legt.

387. Während der Eintritt von Sauerstoff an die Stelle von Wasserstoff im Radical dazu veranlasst, die Verbindungen der sich so herleitenden Radicale in eine besondere Gruppe zu stellen, werden die durch Eintritt von Chlor, Brom, Jod und $N\Theta_2$ an die Stelle von Wasserstoff des Radicals entstehenden Körper (die eigentlichen Substitutionsproducte), weil sie in den allermeisten Fällen eine ungemeine Aehnlichkeit mit der Muttersubstanz zeigen, so dass sie gewissermassen für Varietäten dieser oder für eine Wiederholung desselben Musters in anderer Farbe angesehen

werden können, gelegentlich der Substanz besprochen, aus welcher sie entstehen; bisweilen aber auch erst — wieder der Uebersichtlichkeit wegen — nachdem alle Verbindungen des betreffenden Radicales besprochen sind, als: Substitutionsproducte der Verbindungen des Radicals etc.

Es ist einleuchtend, dass den Zwecken eines Lehrbuchs nicht durch pedantische Durchführung der dem System zu Grunde liegenden Principien Genüge geleistet werden kann; dass vielmehr die Zweckmässigkeit und Uebersichtlichkeit entscheiden muss, ob in einzelnen Fällen ein Abweichen von leitenden Principien, durch die man sonst Uebersichtlichkeit erlangen kann, Vorzüge darbietet oder nicht. 388.

So könnte man z. B. die der zweiten Hauptklasse zugehörigen Verbindungen, die kohlenstoffreicheren Substanzen oder die aromatischen Körper in derselben Weise in Gruppen abtheilen, man könnte die Verbindungen zweiatomiger Radicale scharf von den Verbindungen einatomiger Radicale trennen. Da indessen in dieser Klasse nur verhältnissmässig wenig Verbindungen zweiatomiger Radicale bekannt sind, so scheint es geeignet, diese Trennung nicht in allen Fällen scharf einzuhalten, vielmehr manche dieser Verbindungen gelegentlich der Körper zu besprechen, zu welchen sie in einfacher genetischer Beziehung stehen. —

Bei einer Wissenschaft, die wie die Chemie es mit der Experimentaluntersuchung aller der Körper zu thun hat, welche die Natur unserer Beobachtung darbietet, ist es natürlich, dass eine Menge Körper existiren, die sich dem System bis jetzt nicht einordnen lassen. Es ist dies selbstverständlich für das System kein Vorwurf. Wenn das System die Körper nach ihren chemischen Metamorphosen ordnet, so ist es einleuchtend, dass alle die Körper, deren chemische Metamorphosen noch nicht oder nur so wenig erforscht sind, dass die Beziehungen zu den übrigen Substanzen noch unbekannt sind, in dem System keinen Platz finden. Wenn das System die Körper nach rationellen Formeln zusammenstellt, so ist es einleuchtend, das es allen den Körpern, für welche bis jetzt keine rationelle Formeln aufgestellt werden können, keinen Platz anweisen kann. 389.

Unter den Körpern, deren mangelhafte Kenntniss es bis jetzt nicht möglich macht, ihnen eine bestimmte Stelle im System anzuweisen, ist eine verhältnissmässig grosse Anzahl wenigstens so weit erforscht, dass einzelne Eigenschaften oder einzelne Metamorphosen gewisse Beziehungen entweder zu einzelnen dem System eingereihten Körpern oder wenigstens zu ganzen Körpergruppen hervortreten lassen. Andere dagegen sind entweder noch so wenig untersucht oder haben, obgleich sie häufig Gegenstand der Untersuchungen waren, den mangelhaften Unter- 390.

suchungsmethoden, über die wir jetzt verfügen, so viele Schwierigkeiten entgegengestellt, dass noch durchaus keine oder nur höchst untergeordnete Beziehungen zu den dem System eingeordneten Körpern bekannt sind.

Die ersteren werden entweder, wenn bestimmtere Beziehungen zu einzelnen Körpern bekannt sind, gelegentlich dieser eingeschaltet. Oder sie werden, wenn nur Beziehungen zu ganzen Körpergruppen ermittelt sind, als Anhang zu diesen Körpergruppen abgehandelt.

So wird z. B. eine Anzahl von Säuren, die theils fertig gebildet in der Natur vorkommen, theils als Zersetzungsproducte aus solchen in der Natur fertig gebildet vorkommenden Körpern entstehen, als Anhang zu der ersten Hauptklasse organischer Verbindungen abgehandelt, weil ihre Zersetzungsproducte, die stets dieser Klasse von Verbindungen angehören, deutlich zu erkennen geben, dass sie selbst dieser Klasse von Verbindungen angehören, obgleich unsere jetzige Kenntniss ihrer Metamorphosen es nicht möglich macht, ihnen eine bestimmte Stelle anzuweisen. Hierher gehören z. B. Weinsäure, Aepfelsäure, Citronensäure, Schleimsäure etc.

An diese Körper reihen sich ferner an: die s. g. Kohlenhydrate, z. B. Stärkemehl, Zucker etc.; weil alle Zersetzungsproducte dieser Substanzen der ersten Klasse organischer Verbindungen (kohlenstoffärmere Substanzen) angehören und weil keine Reaction bekannt ist, bei welcher durch einfache Metamorphose eine der kohlenstoffreicheren Substanzen entsteht.

391. Alle diejenigen Körper dagegen, die als Zersetzungsproducte eine der Substanzen liefern, die der Klasse der kohlenstoffreicheren Verbindungen zugehören, werden in dieser Klasse, entweder gelegentlich einzelner Substanzen oder als Anhang zu den dem System eingeordneten Körpern dieser Klasse abgehandelt.

Für alle diejenigen Substanzen endlich, von welchen noch keinerlei Beziehungen zu irgendwelchen dem System eingeordneten Körpern bekannt sind, bleibt nichts anderes übrig, als sie vor der Hand vollständig ausserhalb des Systemes stehen zu lassen. Dahin gehört namentlich eine Anzahl der vereinzelt in Pflanzen oder Thieren vorkommenden Substanzen, z. B. viele Farbstoffe, Bitterstoffe, die meisten Alkaloide etc. und ferner diejenigen complicirt zusammengesetzten Körper, die die Hauptmasse der Organe des Thierkörpers ausmachen: die eiweissartigen Körper, die Leimsubstanzen etc.

392. Es ist oben darauf aufmerksam gemacht worden (§. 380), dass man zum Zweck der Classification eine von den verschiedenen rationellen For-

meln, durch welche man die Metamorphosen eines Körpers ausdrücken kann, auswählen muss; es ist besonders hervorgehoben worden (§. 281), dass es nothwendig ist, bei dieser Wahl mit einer gewissen Consequenz zu verfahren. Im Interesse der Uebersichtlichkeit scheint es zweckmässig, auch von diesem Princip für eine Gruppe von Körpern abzuweichen, für die Cyanverbindungen nämlich. —

Alle diese Verbindungen können entweder als Verbindungen des einatomigen Radicals Cyan (= ΘN) betrachtet werden. Z. B.:

Blausäure Cyanwasserstoff.	Chlorcyan.	Cyanmethyl.	Cyansäure.	Cyanamid.	Cyan.
$\Theta N.H$	$\Theta N.Cl$	$\Theta N.\Theta H_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta N\end{matrix}\right\}$

Sie können andererseits betrachtet werden als vom Typus Ammoniak sich herleitende Verbindungen, als Ammoniak, in welchem der Wasserstoff durch Radicale ersetzt ist*). Z. B.:

Blausäure.	Chlorcyan.	Cyanmethyl.	Cyansäure.	Cyanamid.	Cyan.
Nitril der Ameisensäure.		Nitril der Essigsäure.	Imid der Kohlensäure.	Amid des Imids der Kohlensäure.	Nitril der Oxalsäure.
$N.\overset{'''}{\Theta H}$	$N.\Theta Cl$	$N.\overset{'''}{\Theta_2 H_3}$	$N\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ H\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\overset{IV}{\Theta_2}\right.$.

Wollte man für die Classification der letzteren Betrachtungsweise den Vorzug geben, so müssten die Cyanverbindungen gelegentlich der Ameisensäure, der Essigsäure, der Kohlensäure und der Oxalsäure besprochen werden. Sie würden also an verschiedenen und zum Theil sehr entfernten Stellen abgehandelt. Dadurch ginge einerseits der Zusammenhang der verschiedenen Cyanverbindungen unter einander vollständig verloren und andererseits würde die Beschreibung dieser sehr zahlreichen

*) Man kann die Cyanverbindungen endlich noch durch Formeln ausdrücken, in welchen der Kohlenstoff als vieratomiges Element in den Vordergrund gestellt wird (vgl. §. 301 Anm.). Man leitet sie dann gewissermassen von dem Typus ΘH_4 ab. Z. B.:

Blausäure.	Chlorcyan.	Cyanmethyl.	Cyansäure.
$\overset{IV}{\Theta}\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{N}\\ \overset{'}{H}\end{matrix}\right.$	$\overset{IV}{\Theta}\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{N}\\ \overset{'}{Cl}\end{matrix}\right.$	$\overset{IV}{\Theta}\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{N}\\ \overset{'}{\Theta H_3}\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta}\\ \overset{'}{H}\end{matrix}\right\}\left\{\begin{matrix}\overset{'''}{N}\\ \overset{''}{\Theta}\end{matrix}\right.$

(Die Formeln für das Cyanamid und das Cyan fallen mit den oben gegebenen zusammen.)

Körper den Zusammenhang der übrigen Verbindungen in störender Weise unterbrechen. Dies lässt es zweckmässig erscheinen, der anderen Betrachtungsweise der Cyanverbindungen den Vorzug zu geben und sie, als Verbindungen des Radicals Cyan, in einer besonderen Gruppe und zwar an der Spitze aller organischen Verbindungen abzuhandeln. Gelegentlich der Substanzen, mit welchen die einzelnen Cyanverbindungen in genetischer Beziehung stehen, wird dann jedesmal diese Beziehung besonders hervorgehoben und so der Platz angedeutet werden, den sie im System einnehmen würden, wenn man der anderen Betrachtung den Vorzug gäbe.

Beziehungen zwischen chemischen und physikalischen Eigenschaften.

Schon seit lange sind mancherlei Beziehungen zwischen den chemischen und den physikalischen Eigenschaften der organischen sowohl als der unorganischen Verbindungen aufgefunden worden. In den letzten Jahren namentlich haben einzelne Gelehrte die physikalischen Eigenschaften ganzer Reihen chemischer Verbindungen mit aufopferndem Fleisse einer sorgfältig vergleichenden Untersuchung unterworfen. Dessen ungeachtet ist es bis jetzt, für organische Verbindungen wenigstens, nicht gelungen, ein wirkliches Naturgesetz mit voller Sicherheit festzustellen. Doch darf man bei den Fortschritten, welche Physik sowohl als Chemie in den letzten Jahren gemacht haben, wohl hoffen, dass die nächste Zukunft über diese Gegenstände Licht verbreiten werde. 393.

Dem Zweck dieses Buches nach können hier nur diejenigen Beziehungen zwischen physikalischen und chemischen Eigenschaften Berücksichtigung finden, die für organische, d. h. kohlenstoffhaltige Verbindungen von besonderem Interesse sind. Mit einiger Ausführlichkeit können nur diejenigen abgehandelt werden, die entweder praktisch wichtig sind, insofern sie Anhaltspunkte zur Feststellung chemischer Eigenschaften darbieten, oder die, bei welchen ein Gesetz schon einigermassen deutlich hervortritt. Alle diejenigen physikalisch-chemischen Untersuchungen dagegen, die noch keine so abgerundeten Resultate geliefert haben, dass Naturgesetze ersichtlich sind, und die praktisch, d. h. als Hülfsmittel chemischer Untersuchungen, weniger Werth besitzen, sind nur kurz zu besprechen. Indessen können selbst diese nicht ganz unberücksichtigt bleiben, einerseits weil, aller Voraussicht nach, die nächste Zukunft der Wissenschaft sie nutzbar machen wird, ganz besonders aber auch, weil nur allseitige Kenntniss und Berücksichtigung der chemischen und physikalischen Eigenschaften dazu führen kann, eine Vorstellung über die Natur der Materie in den verschiedenen Aggregatzuständen auszubilden und so die Grundhypothesen aufzustellen, von welchen aus eine wirklich wissenschaftliche Behandlung der Chemie möglich ist.

Physikalische Eigenschaften bestehender und in demselben Aggregatzustand beharrender Körper.

Specifisches Gewicht.

394. Die Beziehungen, welche zwischen dem specifischen Gewicht (§. 67) und der chemischen Zusammensetzung stattfinden, treten am deutlichsten hervor bei gas- oder dampfförmigen Körpern; weniger deutlich bei Flüssigkeiten; noch weniger bei festen Körpern.

395. Die Vorstellung, welche man sich, dem jetzigen Stand der Physik nach, von der Natur der Materie in den drei Aggregatzuständen macht, lässt dies von vornherein wahrscheinlich erscheinen. Man denkt sich nämlich *) die Körper aus kleinen Massentheilchen bestehend, die unter dem Einfluss der ihnen innewohnenden und der auf sie einwirkenden Kräfte sich in fortwährender Bewegung befinden.

Sämmtliche Eigenschaften der Gase finden ihre einfachste Deutung in der Annahme, dass bei gasförmigen Körpern die Massentheilchen, wenn man für den Augenblick absieht von den fortwährenden, die Wärmeerscheinungen etc. erzeugenden Bewegungen der Massentheilchen, in sehr grosser Entfernung von einander stehen; so zwar, dass die Grösse der Massentheilchen verschwindend klein ist gegen ihre Entfernung, oder, was dasselbe ist, dass der Raum, den die Massentheilchen des Gases wirklich ausfüllen, verschwindend klein ist gegen den ganzen Raum, welchen das Gas einnimmt. Für das Volum gasförmiger Körper kommt also nicht die Grösse, sondern nur die Anzahl und die Entfernung der Massentheilchen in Betracht. — Wenn man dann ferner die einfachste und nach allen physikalischen Eigenschaften der Gase wahrscheinlichste Annahme macht, dass innerhalb gleicher Bedingungen bei allen Gasen in gleichgrossen Räumen gleichviel Massenatome enthalten sind; dass also die Entfernung der Massenatome bei allen Gasen gleich gross ist, so folgt daraus, dass die Gewichtsverhältnisse gleicher Volume verschiedener Gase gleichzeitig die Gewichtsverhältnisse der einzelnen Massentheilchen derselben sind.

Bei festen und flüssigen Körpern dagegen stehen, wenn man für den Augenblick wieder absieht von der fortwährenden Bewegung der Massentheilchen (deren Verschiedenheit offenbar, obgleich man sich bis jetzt nicht völlig Rechenschaft davon zu geben im Stande ist, die Verschiedenheit des festen und flüssigen Zustandes veranlasst), die Massentheilchen in verhältnissmässig grosser Nähe, so dass hier, ausser der Anzahl und Entfernung der Massentheilchen auch noch ihre Grösse für das Volumen von Einfluss ist. Das specifische Gewicht flüssiger und fester Körper ist also nicht nur von dem relativen Gewicht der Massentheilchen (wie bei den Gasen), sondern gleichzeitig von ihrer Grösse und ihrer Entfernung abhängig. Zudem lässt sich bis jetzt aus allgemein physikalischen Betrachtungen nicht ableiten, ob überhaupt und unter welchen Bedingungen ein bestimmtes und bei verschiedenen Körpern gleiches Verhältniss zwischen der Entfernung der Massentheilchen und ihrer Grösse stattfindet; noch viel weniger aber, in welchem Verhältniss die Grösse und die Entfernung dieser Massentheilchen stehen.

*) Vgl. besonders: Clausius. Pogg. Ann. C. 353. im Auszug: Jahresbericht über die Fortschritte der Physik, von Zamminer. 1857. S. 39.

Specifisches Gewicht gasförmiger Körper.

Beziehung zwischen Dampfdichte und Moleculargewicht.

Wenn man die, nach den früher (§§. 167—176) mitgetheilten Betrachtungen festgestellten chemischen Moleculargewichte (§. 177) vergleicht mit den specifischen Gewichten derselben Körper in Dampfform, so findet man, dass beide für nahezu alle, und namentlich für alle kohlenstoffhaltigen Verbindungen, deren Moleculargrösse sich durch chemische Betrachtungen mit einiger Sicherheit feststellen lässt, identisch sind. 396.

Dabei muss man zunächst berücksichtigen, dass die Moleculargewichte sowohl wie die specifischen Gewichte nur Verhältnisszahlen sind und nicht absolute Werthe. Wenn man also sagt: die specifischen Gewichte der Körper in Dampfform sind identisch mit den Moleculargewichten, so heisst diess nur, dass die Verhältnisse zwischen den absoluten Gewichten gleicher Volume verschiedener Gase dieselben sind, wie die Verhältnisse zwischen den Moleculargewichten derselben Gase. Da man gewöhnlich die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe durch Zahlen ausdrückt, für welche das Gewicht der Luft als Einheit dient, während für die Moleculargewichte das Gewicht von einem Atom Wasserstoff als Einheit angenommen wird, so ist es einleuchtend, dass die Zahlen, welche die specifischen Gewichte ausdrücken, nicht identisch sein können mit denjenigen, welche die Moleculargewichte bezeichnen; aber sie müssen untereinander in demselben Verhältniss stehen wie jene und man wird für beide identische Zahlen erhalten, sobald man sich auf dieselbe Einheit bezieht.

Dieses empirische Gesetz in Verbindung mit der oben (§. 395) 397.
gegebenen Vorstellung über die Natur der Gase führt uns zu dem Schluss: dass die chemischen Molecüle identisch sind mit den physikalischen Gasmolecülen, das heisst, den als Massenatome auftretenden kleinsten Theilchen der Gase. Wir kommen also zu der Vorstellung, dass die kleinsten Mengen, die bei chemischen Metamorphosen in Wirkung zu treten im Stande sind, sich nicht etwa zu mehreren zusammenlagern, um so die physikalischen Atome der Gase zu bilden, dass sie vielmehr einzeln und isolirt sich im Raume bewegen.

Man kann dieses Gesetz auch so ausdrücken: Gleiche Volume gas- 398.
förmiger Körper enthalten eine gleiche Anzahl chemischer Molecüle; die Anzahl der Molecüle, die Atomzahl (Gmelin's, vgl. dessen Lehrbuch I. S. 50) ist bei gasförmigen Körpern gleich gross. Oder: eine gleichgrosse Anzahl chemischer Molecüle erfüllt bei gasförmigen Körpern stets gleichen Raum; die relative Raumerfüllung, das specifische Volum *) ist bei allen gasförmigen Körpern gleich gross.

Diese einfachen Beziehungen sind von den meisten Chemikern lange Zeit 399.
übersehen worden, einerseits weil man, allzustark an dem Althergebrachten fest-

*) Statt des Ausdrucks specifisches Volum bedient man sich bisweilen der weniger passenden Ausdrücke: Atomvolum oder Molecularvolum.

haltend, die Atomgewichte einzelner Elemente falsch annahm, wesentlich aber, weil man die Begriffe von Atom, Molecül und Aequivalent in nicht genügender Weise unterschied und weil man von der irrigen Ansicht ausging, die specifischen Gewichte seien eine Function der Atome oder der Aequivalente, während sie nur eine Function der Molecüle, also von der Moleculargrösse und dem Moleculargewicht abhängig sein können.

Man verglich z. B. die specifischen Gewichte der gasförmigen Elemente mit den Aequivalent- oder Atomgewichten. Man bezog beide auf dieselbe Einheit, reducirte also die gewöhnlichen, auf Luft = 1 bezogenen, spec. Gewichte auf das Gewicht des Wasserstoffs als Einheit:

	Specifisches Gewicht.		Atomgewicht oder
	Luft = 1	Wasserstoff = 1	Aequivalentgewicht.
Wasserstoff . .	0.0693	1	1
Sauerstoff . . .	1.108	16	8
Stickstoff . . .	0.969	14	14
Chlor	2.458	35.5	35.5
Jod	8.802	127.1	127.1.

Da man das Atomgewicht des Sauerstoffs irriger Weise = 8 annahm (während es = 16 angenommen werden muss, vgl. §. 164), kam man zu dem Schluss: die specifischen Gewichte seien entweder den Atomgewichten gleich, oder sie stünden wenigstens zu ihnen in einfachem Verhältniss. — Den mehrfach gemachten Vorschlag, die Atomgewichte der Elemente so zu wählen, dass sie gleichzeitig die specifischen Gewichte derselben Elemente ausdrücken, glaubte man durch folgende Betrachtung von der Hand weisen zu müssen *). Da sich 1 Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff verbindet, um ein Atom (richtiger Molecül) Salzsäure zu erzeugen, und da diese Menge Salzsäure den doppelten Raum erfüllt, wie das in ihr enthaltene Chlor oder der in ihr enthaltene Wasserstoff, so kann man zwar in gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff eine gleiche Anzahl von Atomen annehmen; man kann dagegen nicht annehmen, gleiche Volume Salzsäure und Chlor enthielten eine gleiche Anzahl von Atomen, die Salzsäure enthält vielmehr halb so viel Atome als ein gleich grosses Volum Chlor oder Wasserstoff. Dasselbe gilt von vielen zusammengesetzten Gasen; in gleichen Volumen muss eine kleinere Anzahl von Atomen angenommen werden als bei den gasförmigen Elementen. Man argumentirte dann weiter: wir haben aber kein Recht, die unzerlegbaren Gase als eine besondere Classe von Körpern zu betrachten, für deren atomistische Constitution, namentlich was die Grösse der Zwischenräume zwischen den Atomen und die Zahl der in gleichen Volumen enthaltenen Atome betrifft, aus ganz denselben physikalischen Eigenschaften etwas anderes zu folgern sei, als für die zerlegbaren; die sogenannten elementaren Gase sind nicht (nachgewiesenermassen) einfache, sondern sie sind Gase von jetzt noch unbekannter Zusammensetzung. Wenn man für die viel grössere Menge von nachweisbar zusammengesetzten Gasen zugeben muss, die durch ihre Atomgewichte ausgedrückten Mengen können im gasförmigen Zustand ungleich grosse Räume erfüllen, oder gleichgrossse Räume können bei ihnen ungleiche Mengen von Atomen enthalten, so ist es viel wahrscheinlicher,

*) Vgl. z. B. Graham Otto's Lehrbuch. Bd. I. von Buff, Kopp und Zamminer. S. 727, 728.

dass dasselbe auch für die noch unzerlegbaren Gase anzunehmen sei, als dass man für sie ein besonderes Gesetz aufstellen dürfe.

Man sieht leicht, dass die Unklarheit des ersten Theiles dieser Argumentation daher rührt, dass die Begriffe von Atom und Molecül nicht unterschieden werden; und dass der zweite gerade das thut, was er der entgegenstehenden Ansicht als Fehler vorwirft, dass er nämlich für die elementaren Gase eine andere Constitution annimmt als für die zusammengesetzten, insofern er bei den ersteren die einzelnen Atome, bei den letzteren dagegen Aneinanderhäufungen mehrerer Atome als kleinste Massentheilchen gelten lässt; während die im Vorhergehenden entwickelte Ansicht den elementaren und den zusammengesetzten Gasen dieselbe Constitution zuschreibt, indem sie annimmt, das chemische Molecül sei stets eine Aneinanderlagerung mehrerer Atome etc. —

Indessen darf man das Gesetz, dass die specifischen Gewichte der Gase identisch sind mit den chemischen Moleculargewichten nicht für mehr halten als es wirklich ist. Als verallgemeinerter Ausdruck einer für viele Fälle beobachteten Thatsache, der sich dann (nachdem er abgeleitet) bei Anwendung auf eine grosse Anzahl angrenzender Fälle anwendbar und passend gezeigt, kann es mit grosser Wahrscheinlichkeit auf alle andere ähnliche Fälle ausgedehnt werden, und man kann bei Körpern, für welche nur eines von beiden bekannt ist, mit Wahrscheinlichkeit wenigstens, aus den specifischen Gewichten die Moleculargewichte oder umgekehrt aus den Moleculargewichten die specifischen Gewichte herleiten. Da indessen die diesem empirischen Gesetz zu Grunde liegenden Ursachen noch nicht mit voller Sicherheit festgestellt sind, so ist es klar, dass das Gesetz noch nicht den Grad von Zuverlässigkeit besitzt, dessen Naturgesetze fähig sind. 400.

Es ist kaum nöthig, darauf aufmerksam zu machen, dass nur diejenigen Körper als Grundlage des Gesetzes angenommen werden können, deren Moleculargrösse durch **chemische** Argumentationen mit einiger Sicherheit hergeleitet werden kann und dass andererseits alle die Körper, deren Moleculargewichte nicht durch Gründe chemischer Analogie hinlänglich gestützt, sondern mehr oder weniger willkürlich angenommen werden, nicht als Beweise gegen das Gesetz angezogen werden können. Man wird sich z. B. leicht davon überzeugen, dass die in neuerer Zeit angenommenen Moleculargewichte, zu deren Feststellung wesentlich die §§. 167—175 angedeuteten Gründe chemischer Analogie dienen, alle oder doch fast alle die vom Gesetz verlangte Uebereinstimmung mit den specifischen Gewichten zeigen; während die früher für viele Körper angenommenen und von manchen Chemikern noch gebrauchten Moleculargewichte, die, ohne Berücksichtigung chemischer Analogie, nach Willkür angenommen oder durch Anwendung willkürlich gewählter Principien festgestellt wurden, diese Uebereinstimmung mit den specifischen Gewichten nicht zeigen. — Aus der Nichtübereinstimmung solcher ohne Grund angenommener Moleculargewichte mit den specifischen Gewichten können also keine Gründe gegen das Gesetz der Dampfdichte hergeleitet werden. 401.

Bei der Uebereinstimmung, die in bei weitem der grössten Anzahl von Fällen zwischen specifischem Gewicht und Moleculargewicht statt findet, scheint es, als ob dem empirischen Gesetz ein wirkliches Causalgesetz zu Grunde läge und dass für die wenigen Fälle, bei welchen sich 402.

diese Uebereinstimmung nicht zeigt, eine specielle Ursache stattfindet, welche die Ausnahme vom Gesetz veranlasst.

Man beobachtet z. B., dass bei manchen Körpern das specifische Gewicht des Dampfes nur halb so gross ist als das Moleculargewicht. Bei einigen hat dies nachgewiesenermassen seinen Grund darin, dass das, was man für den Dampf des Körpers halten könnte, nicht ein einfacher Dampf, sondern vielmehr ein Gemenge zweier Dämpfe ist, weil der Körper bei einer gewissen Temperatur, die man für seine Siedetemperatur halten könnte, sich in zwei Körper spaltet, die sich bei Temperaturerniedrigung wieder vereinigen. Dabei wird die Anzahl der Molecüle verdoppelt, das Volum des Gases also doppelt so gross und mithin das specifische Gewicht halb so gross als es dem Gesetz der Dampfdichte nach sein dürfte, d. h. halb so gross als es sein würde, wenn der Körper unzersetzt flüchtig wäre und einen einfachen Dampf bildete. So weiss man z. B. vom Tetraethylammoniumjodid, dass es beim Erhitzen zu Triäthylamin und Jodäthyl zerfällt; man weiss vom Schwefelsäurehydrat (durch Marignac), dass es sich bei seiner s. g. Siedetemperatur in Wasser und wasserfreie Schwefelsäure spaltet etc. — Bei andern Körpern lässt sich ein solches Zerfallen und die dadurch veranlasste Bildung eines gemischten Dampfes nicht mit Sicherheit nachweisen, aber alle Analogie spricht dafür, dass auch bei ihnen das Gas, welches man für den Dampf der unzersetzten Substanz halten könnte, ein Gemenge der Dämpfe der gebildeten Spaltungsproducte ist. Die aussergewöhnlichen Dampfdichten vieler Körper, die, wie das Teträthylammoniumjodid, dem Typus NH_4Cl zugehören, finden ihre wahrscheinliche Erklärung in der Annahme, dass sie in einen dem Typus NH_3 und einen dem Typus HCl zugehörigen Körper zerfallen. So ist aller Wahrscheinlichkeit nach der s. g. Salmiakdampf ein Gemenge von Ammoniak und Salzsäure, der Dampf des fünffach Chlorphosphors ein Gemenge von dreifach Chlorphosphor und Chlor, der Dampf des Cyanammoniums ein Gemenge von Ammoniak und Blausäure etc. Ebenso kann, wie dies von Gerhardt schon geschah, der Dampf des Perchlormethyläthers ($= \Theta_2Cl_6\Theta$) als ein Gemenge von Phosgengas ($= \Theta\Theta Cl_2$) und Chlorkohlenstoff ($= \Theta Cl_4$) angesehen werden *).

405. Andere Fälle von ungewöhnlicher Dampfdichte, das heisst von Nichtübereinstimmung von specifischem Gewicht mit Moleculargewicht, können indessen durch diese Annahme nicht erklärt werden. Dies gilt namentlich von denjenigen Fällen, in welchen das specifische Gewicht des Dampfes grösser, also ein Multiplum vom Moleculargewicht ist, wie dies bei einzelnen Elementen, z. B. beim Schwefel stattfindet. Man muss sich indessen daran erinnern, dass die Annahme: die Molecüle der Elemente bestünden aus einer Aneinanderlagerung von zwei Atomen, zwar der einfachste aber desshalb nicht der einzig mögliche Fall ist, dass sich vielmehr bei einzelnen Elementen vielleicht eine grössere Anzahl von Atomen zu einem chemischen Molecül vereinigen. Man muss weiter berücksichtigen, dass die Annahme: die chemischen Molecüle seien gleichzeitig die physikalischen Massenatome der Körper in Gasform, zwar der einfachste und wie es, nach der fast allgemein stattfindenden Uebereinstimmung zwischen specifischem Gewicht und Moleculargewicht, scheint, der bei weitem am häufigsten, ja fasst ausschliesslich vorkommende Fall ist; dass aber nichts desto weniger einzelne Körper in der Weise eine Ausnahme machen können, dass bei ihnen eine Aneinanderlagerung

*) Vgl. auch Kopp in Liebig's Annalen. CV. 390

mehrerer chemischer Molecüle erst ein physikalisches Massenatom erzeugen.

Die aussergewöhnliche Dampfdichte, welche der Schwefel bei Temperaturen zeigt, die nicht viel höher liegen als sein Siedpunct, kann z. B. durch die Annahme gedeutet werden, dass innerhalb dieser Temperaturen drei chemische Molecüle sich zu einem physikalischen Gasatom vereinigt haben:

	Atomgewicht.	Gewicht des chem. Moleculs.	Gewicht des physik. Atoms.	Spec. Gew. Luft = 1.	Spec. Gew. H = 1.
Schwefel:	$S = 16$	$S_2 = 32$	$S_6 = 96$	6.639	96.

Da das specifische Gewicht eines dampfförmigen Körpers eine einfache Function seines Moleculargewichtes ist, so ist es einleuchtend, dass alle Körper, deren Moleculargewicht gleich gross ist, dieselbe Dampfdichte zeigen müssen, selbst wenn die atomistische Zusammensetzung der (gleich schweren) Molecüle vollständig verschieden ist. 404.

Zunächst müssen also alle metameren Körper (§. 314) gleiche Dampfdichte zeigen, weil bei ihnen die Moleculargrösse gleich und sogar die empirische Zusammensetzung der Molecüle dieselbe ist. Aber auch Körper, deren Molecüle dieselben Elemente in ganz verschiedenenen Verhältnissen enthalten und sogar solche, deren Molecüle aus ganz verschiedenen Elementen zusammengesetzt sind, zeigen dieselbe Dampfdichte, wenn nur das Moleculargewicht dasselbe ist.

So haben z. B.:

Ameisensäure	und	Aethylalkohol
$\Theta H_2\Theta_2$		$\Theta_2H_6\Theta$.

dasselbe Moleculargewicht = 46 und dasselbe specifische Gewicht des Dampfes = 1.593.

Ebenso haben:

Kohlensäure	und	Stickoxydul
$\Theta\Theta_2$		$N_2\Theta$.

dasselbe Moleculargewicht = 44 und dasselbe specifische Gewicht = 1.524.

Ferner haben:

Phenylalkohol	und	zweifach Schwefelmethyl
$\Theta_6H_6\Theta$		$\Theta_2H_6S_2$.

dasselbe Moleculargewicht = 94 und dieselbe Dampfdichte = 3.25.

Anwendung des Gesetzes der Dampfdichte zur: Correction des specifischen Gewichtes durch das Moleculargewicht.

Ist für einen gasförmigen Körper das specifische Gewicht durch den Versuch auch nur annähernd bestimmt worden, das Moleculargewicht aber bekannt, so kann man nach dem letzteren das specifische Gewicht corrigiren und man kann dann für alle weitere Betrachtungen dieses so- 405.

genannte theoretische specifische Gewicht statt des durch den Versuch nur annähernd bestimmten gebrauchen. Ist für einen gasförmigen Körper das specifische Gewicht noch nicht durch Versuche bestimmt, das Moleculargewicht dagegen mit hinlänglicher Sicherheit festgestellt, so kann man nach diesem das specifische Gewicht des Dampfes mit grosser Wahrscheinlichkeit voraussagen.

Würde man die specifischen Gewichte auf dieselbe Einheit beziehen wie die Moleculargewichte (also auf das Gewicht von einem Molecül Wasserstoff = 2), so wäre begreiflicherweise keinerlei Rechnung nöthig; man könnte die Moleculargewichte direct für die specifischen Gewichte gelten lassen. Da man leider gewohnt ist, die specifischen Gewichte durch Zahlen auszudrücken, für welche das Gewicht eines Volumens Luft als Einheit genommen ist, während für die Moleculargewichte das Gewicht von einem Atom Wasserstoff als Einheit dient (so dass das Gewicht eines Molecüls Wasserstoff = 2 ist), so wird eine, (natürlich sehr einfache) Reduction nöthig.

Da nämlich die atmosphärische Luft 14.47 mal so schwer ist als ein gleiches Volum Wasserstoff und da das Moleculargewicht des Wasserstoffs = 2 ist, so erhält man das specifische Gewicht eines dampfförmigen Körpers, wenn man in sein Moleculargewicht mit 28.94 *) dividirt.

Das specifische Gewicht des ölbildenden Gases (Elayl) wurde z. B. gefunden:

Henry.	Saussure.
0.967	0.9784.

Da die Molecularformel des Elayls = Θ_2H_4, so ist sein Moleculargewicht = 28, daraus ergibt sich:

$$\frac{28}{28.94} = 0.9674$$

als theoretisches specifisches Gewicht.

Die Dampfdichte des Butylchlorids ist bis jetzt nicht durch Versuche ermittelt. Da kein Zweifel darüber sein kann, dass die Molecularformel dieses Körpers = Θ_4H_9Cl, sein Moleculargewicht also = 92.5 ist, so lässt sich mit ziemlicher Sicherheit voraussagen, dass die Dampfdichte gefunden werden wird zu:

$$\frac{92.5}{28.94} = 3.196.$$

Ableitung der Molecularformel aus der Dampfdichte.

406. Weit wichtiger für die Chemie ist es umgekehrt aus dem specifischen Gewicht der Dämpfe das Moleculargewicht herzuleiten, die Bestim-

*) Diese Zahl ist hergeleitet aus dem von Regnault zu 1.10563 festgestellten specifischen Gewicht des Sauerstoffs (Luft = 1); weil diese Bestimmung bis jetzt wohl für die genaueste Bestimmung eines specifischen Gewichtes gehalten werden muss.

mung der Dampfdichte also als Anhaltspunkt zur Feststellung der Molecularformel zu benutzen.

Auch dabei ist eine Reduction nur desshalb nöthig, weil man Moleculargewicht und specifisches Gewicht auf verschiedene Einheiten bezieht; das specifische Gewicht auf Luft = 1, das Moleculargewicht auf Wasserstoff = 2. Man hat also nur nöthig, das specifische Gewicht (Luft = 1) eines dampfförmigen Körpers mit 28.9 zu multipliciren; das Product ist zunächst das specifische Gewicht desselben Körpers bezogen auf Wasserstoff = 2; und es drückt gleichzeitig das Moleculargewicht aus, vorausgesetzt, dass der untersuchte Körper nicht etwa eine Ausnahme vom Volumgesetz macht.

Man habe z. B. gefunden (§. 83): das specifische Gewicht (Luft = 1) des Essigsäuredampfes ist bei 310° = 2.085. Man hat: das specifische Gewicht des Essigsäuredampfes für Wasserstoff = 2 ist:

$$2.085 \times 28.9 = 60.14.$$

Diese Zahl ist gleichzeitig das Moleculargewicht der Essigsäure. Da nun die Analyse, der Essigsäure (§. 45) zu der atomistischen Verhältnissformel = $ꞒH_2Ɵ$ führte, so sieht man, dass das Doppelte dieser einfachsten Verhältnissformel als Molecularformel anzunehmen ist, weil diese Formel (= $Ꞓ_2H_4Ɵ_2$) zu einem Moleculargewicht (§. 177) führt, welches mit dem aus der Dampfdichte hergeleiteten nahezu übereinstimmt. Man hat:

Ꞓ	= 12	$Ꞓ_2$	= 24
H_2	= 2	H_4	= 4
Ɵ	= 16	$Ɵ_2$	= 32
	30		60.

Die Dampfdichte des Essigsäureäthyläthers ist (nach Dumas und Boullay) = 3.06. Daraus ergibt sich das specifische Gewicht des Essigäthers, bezogen auf Wasserstoff = 2, zu 88.4; denn:

$$3.06 \times 28.9 = 88.4,$$

eine Zahl, die gleichzeitig das Moleculargewicht des Essigsäureäthers darstellen muss. Da nun dem Essigäther der Analyse nach die Verhältnissformel = $Ꞓ_2H_4Ɵ$ zukommt, und da diese Formel, als Molecularformel betrachtet, zu dem Moleculargewicht = 44 führen würde:

$Ꞓ_2$	= 2.12 —	24
H_4	= 4. 1 —	4
Ɵ	= 1.16 —	16
		44

so muss die Moleculargrösse dieses Aethers doppelt so gross angenommen, die Molecularformel also $Ꞓ_4H_8Ɵ_2$ geschrieben werden. Das Moleculargewicht = 88 stimmt dann hinlänglich genau mit dem aus der Dampfdichte hergeleiteten überein. In der That sprechen alle Eigenschaften des Essigäthers, seine Bildungen sowohl wie seine Zersetzungen für diese Molecularformel.

Für das Acetal fand Stas die Dampfdichte = 4.141. Die Analyse gab die Verhältnissformel = $Ꞓ_3H_7Ɵ$. Diese entspricht, wenn man sie für die Molecularformel gelten lassen will, dem Moleculargewicht = 59; während sich aus der

Dampfdichte das Moleculargewicht herleitet zu 119.6 (4.141 × 28.9). Die Dampfdichte spricht also dafür, dass die Moleculargrösse des Acetals doppelt so gross, die Molecularformel also zu: $\mathrm{C_6H_{14}O_2}$ angenommen werden muss; und obgleich über die chemische Natur des Acetals bis vor Kurzem so gut wie nichts bekannt war, so musste diese Molecularformel doch für die wahrscheinlichste gehalten werden. Neuere Versuche haben dann in der That gezeigt, dass auch den chemischen Beziehungen nach dem Acetal diese Molecularformel beigelegt werden muss.

407. Sind von einer Substanz noch so wenig Metamorphosen, noch so wenig Beziehungen zu andern Körpern ermittelt, dass ihre Moleculargrösse daraus nicht hergeleitet werden kann, so bietet die Bestimmung der Dampfdichte ein Mittel — und bisweilen das einzige Mittel — die Moleculargrösse mit einiger Wahrscheinlichkeit wenigstens festzustellen.

So erhielt z. B. Fremy aus der Oelsäure einen Kohlenwasserstoff, der bis jetzt nicht weiter untersucht ist. Die Analyse desselben gibt die Verhältnissformel $\mathrm{CH_2}$, oder ein Multiplum. Die Dampfdichte wurde gefunden = 2.875. Aus dieser Dampfdichte leitet sich das Moleculargewicht 81.33 und mithin die Molecularformel $\mathrm{C_6H_{12}}$ her, denn diese entspricht einem Moleculargewicht 84, welches annähernd mit dem aus der Dampfdichte hergeleiteten übereinstimmt. So lange also keine weiteren Anhaltspunkte zur Feststellung der Moleculargewichte dieses Kohlenwasserstoffs vorhanden sind, hält man sich durch die Dampfdichte derselben für berechtigt, ihm diese Molecularformel beizulegen.

408. Die mitgetheilten Beispiele genügen, um zu zeigen, in welcher Weise aus der Dampfdichte das Moleculargewicht hergeleitet und demnach, wenn durch die Analyse die atomistische Verhältnissformel bekannt ist, die Molecularformel festgestellt werden kann. Dabei wird natürlich stets die Annahme gemacht, dass für die betreffende Substanz das Gesetz der Dampfdichte gültig sei; eine Annahme, die indessen, für organische Substanzen wenigstens, mit sehr grosser Wahrscheinlichkeit gemacht werden kann, da von allen genauer untersuchten organischen Verbindungen kaum eine einzige dem Volumgesetz widerspricht.

409. Es ist einleuchtend, dass eine Bestimmung der Dampfdichte, die nur ausgeführt wird, um als Anhaltspunkt zur Feststellung der Molecularformel zu dienen, nicht mit der Genauigkeit ausgeführt zu werden braucht, die zur Feststellung physikalischer Eigenschaften nöthig wäre; dass vielmehr eine annähernde Bestimmung genügt. Da es sich nämlich nur darum handelt, zu entscheiden, ob das eine oder das andere Multiplum der der Analyse nach möglichen Verhältnissformeln als Molecularformel angenommen werden soll, und da die aus diesen verschiedenen Formeln sich herleitenden Moleculargewichte stets stark differirende Zahlen sind, so genügt es, die Dampfdichte so genau zu kennen, dass sie mit Sicherheit für die eine oder für die andere Molecularformel entscheidet.

Ebendesshalb ist es auch bei Bestimmung der Dampfdichte, so lange es sich nur um Feststellung der Molecularformel handelt, nicht nöthig alle Versuchsfehler (vgl. §. 73) vollständig auszuschliessen und alle Correcturen in Rechnung zu bringen, man kann vielmehr die Bestimmung nach der abgekürzten, §. 76 mitgetheilten

Formel ausführen und berechnen. Aus demselben Grunde genügt es auch, die specifischen Gewichte (Luft = 1) mit der abgekürzten Zahl 28.9 (oder selbst 29) zu multipliciren, statt die genauere 28.94 in Anwendung zu bringen. Dagegen muss diese genauere Zahl immer dann angewandt werden, wenn man aus dem Moleculargewicht das specifische Gewicht des Dampfes herleitet, um diese s. g. theoretische Dampfdichte zu irgend physikalischen Betrachtungen zu verwenden. Die theoretische Dampfdichte kann natürlich nur dann mit Genauigkeit festgestellt werden, wenn: 1) die Atomgewichte der in der betreffenden Substanz enthaltenen Elemente genau bekannt sind, wenn 2) die procentische Zusammensetzung durch den Versuch so genau ermittelt worden ist, dass daraus eine atomistische Verhältnissformel mit Sicherheit hergeleitet werden kann und wenn 3) die Moleculargrösse durch chemische Betrachtung oder durch eine hinlänglich annähernde Bestimmung der Dampfdichte festgestellt worden ist.

Vortheile der atomistischen Molecularformeln bei Volumbetrachtungen.

Es ist oben (§. 396) gezeigt worden, dass die chemischen Moleculargewichte mit den specifischen Gewichten der Körper in Dampfform identisch sind; es wurde daraus der Schluss gezogen: bei gasförmigen Körpern erfüllt eine gleichgrosse Anzahl chemischer Molecüle stets denselben Raum (§. 398); es wurde dort erwähnt, dass man dies auch so ausdrücken kann: die einzelnen Molecüle der verschiedenen Gase oder Dämpfe erfüllen denselben Raum. Es ist für manche Betrachtungen von Vortheil, sich einer etwas bestimmteren Form des Ausdrucks zu bedienen; also etwa zu sagen: ein Molecül eines gasförmigen Körpers erfüllt 1, 2 oder 4 etc. Volume. Welche von diesen Zahlen man wählen will, ist einzig Sache der Zweckmässigkeit; denn es handelt sich weder um bestimmte Volume, noch um absolute Gewichte der Molecüle. 410.

Aus mehrfachen Gründen erscheint es zweckmässig, für diese Volumbetrachtungen dieselbe Einheit zu wählen, die für die Gewichtsverhältnisse (Atomgewicht, Moleculargewicht, Aequivalentgewicht) dient. Wir wählen also ein Atom Wasserstoff als Einheit und sagen demnach, ein Molecül Wasserstoff erfüllt, da es 2 Atome enthält, zwei Volume. Die Molecularformeln entsprechen also stets zwei Volumen Gas oder Dampf; oder, wie man sich häufig ausdrückt, bei gasförmigen Körpern erfüllt ein Molecül stets 2 Volume. 411.

Diese Ausdrucksweise bietet den wesentlichen Vortheil dar, dass die chemischen Formeln, d. h. die atomistischen Molecularformeln (§. 186) der neueren Theorie, neben den Gewichtsverhältnissen auch gleichzeitig sämmtliche Volumverhältnisse ausdrücken. 412.

So bezeichnet z. B. die Formel der Salzsäure: HCl, dass 2 Vol. Salzsäure (= 1 Molecül), 1 Vol. Wasserstoff (= 1 Atom = $^1/_2$ Molecül) und 1 Vol. Chlor (= 1 Atom = $^1/_2$ Molecül) enthalten.

Ebenso drückt die Formel des Wassers ($H_2\Theta$) aus, dass 2 Vol. Wasserdampf, 2 Vol. Wasserstoff und ein Vol. Sauerstoff enthalten.

Die Formel des Ammoniaks (NH_3) drückt aus, dass 2 Vol. Ammoniak 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff enthalten.

Man ersieht aus diesen Formeln direct, dass Wasserstoff und Chlor sich zu gleichen Volumen vereinigen und dass dabei keine Verdichtung stattfindet; dass bei der Elektrolyse des Wassers das Volum des freiwerdenden Wasserstoffs doppelt so gross ist als das des freiwerdenden Sauerstoffs; dass das Ammoniak bei der Zersetzung, die es durch elektrische Funken erleidet, sein Volum verdoppelt etc.

Die Molecularformel der Kohlensäure (ꞒƟ_2) zeigt direct, dass die Kohlensäure ihr gleiches Volum Sauerstoff enthält, dass also bei der Verbrennung von Kohlenstoff im Sauerstoff das Volum des Sauerstoffs nicht geändert wird.

In derselben Weise drücken sämmtliche Bildungs- und Zersetzungsformeln gleichzeitig die Volumverhältnisse aus.

Die Bildungsformel des Phosgen's:

$$\text{ꞒƟ} + Cl_2 = \text{ꞒƟ}Cl_2$$

zeigt z. B., dass 2 Vol. Kohlenoxyd (= 1 Molecül) sich mit 2 Vol. Chlor (= 1 Molecül) vereinigen, um 2 Vol. (= 1 Molecül) Phosgen zu erzeugen.

Ebenso zeigt die Gleichung:

$$\text{ꞒƟ} + \text{Ɵ} = \text{ꞒƟ}_2,$$

dass 2 Vol. Kohlenoxyd beim Verbrennen zu Kohlensäure 1 Vol. Sauerstoff verzehren, ohne ihr Volum zu ändern.

Man sieht leicht, welche Erleichterung der Gebrauch dieser Ausdrucksweise bei der Gasanalyse darbietet. Wenn z. B. die Fragen zu beantworten sind: Wieviel Volumina Sauerstoff braucht ein Volum Elayl, um vollständig zu Kohlensäure und Wasser zu verbrennen, wieviel Volume Kohlensäure entstehen dabei, welche Contraction findet statt? so hat man nur nöthig, die Verbrennung des Elayls durch eine Gleichung in atomistischen Molecularformeln auszudrücken.

$$\text{Ꞓ}_2H_4 + 3\text{Ɵ}_2 = 2\text{ꞒƟ}_2 + 2H_2\text{Ɵ}.$$

Da jedes Molecül 2 Volumen entspricht, so drückt die Gleichung aus: 2 Vol. Elayl verbrauchen 6 Vol. Sauerstoff, es bilden sich 4 Vol. Kohlensäure und eine Menge Wasser, die in Dampfform 4 Vol. erfüllen würde. 1 Vol. Elayl braucht demnach 3 Vol. Sauerstoff, es entstehen 2 Vol. Kohlensäure. Die Contraction ist mithin = 2 Vol.

Ganz in derselben Weise zeigt die Verbrennungsgleichung des Methyläthers:

$$\text{Ꞓ}_2H_6\text{Ɵ} + 3\text{Ɵ}_2 = 2\text{ꞒƟ}_2 + 3H_2\text{Ɵ},$$

dass dem Volum nach:

$$2 \text{ Vol.} + 3.2 \text{ Vol.} = 2.2 \text{ Vol.} + 3.2 \text{ Vol.},$$

dass also 1 Vol. Methyläther 3 Vol. Sauerstoff verbraucht, um zu 2 Vol. Kohlensäure und zu Wasser (in Dampfform 3 Vol.) zu verbrennen, dass mithin eine Contraction auf die Hälfte (d. h. um 2 Vol.) stattfindet.

413. Da die Volume gasförmiger Körper einzig von der Anzahl der Molecüle abhängig sind, so ist es einleuchtend, dass bei allen chemischen Metamorphosen, bei welchen die Anzahl der durch die Reaction erzeugten Molecüle ebenso gross ist, wie die Anzahl der vor derselben vorhandenen, auch das Volum nach der Reaction ebenso gross ist wie vor derselben.

Da z. B. 1 Molecül Wasserstoff und 1 Molecül Chlor (also zusammen zwei Molecüle) 2 Molecüle Salzsäure erzeugen, so bleibt das Volum des Gases nach der Vereinigung ebenso gross als es vorher war.

In all den Fällen dagegen, in welchen die Anzahl der Molecüle durch die Reaction vermindert wird, vermindert sich auch das Volum und zwar in demselben Verhältniss. 414.

Zwei Molecüle Wasserstoff geben z. B. mit einem Molecül Sauerstoff 2 Molecüle Wasserdampf; aus 3 Molecülen entstehen 2; mithin auch aus 3 Volumen des Gemenges von Wasserstoff und Sauerstoff, 2 Volume Wasserdampf.

Wird dagegen durch die Reaction die Anzahl der Molecüle vermehrt, so vermehrt sich auch in demselben Verhältniss das Volum. 415.

Da z. B. 2 Molecüle Ammoniak durch Wirkung elektrischer Funken zu 1 Molecül Stickstoff und 3 Molecülen Wasserstoff zerlegt werden; da also 2 Molecüle zu 4 Molecülen zersetzt werden; so ist auch das Volum des entstandenen Gemenges von Wasserstoff und Stickstoff doppelt so gross, wie das Volum des zersetzten Ammoniaks.

Aus den atomistischen Molecularformeln lässt sich also jedesmal direct ableiten, ob bei Verbindung oder bei Zersetzung gasförmiger Körper das Volum dasselbe bleibt, ob Volumvergrösserung oder Verminderung des Volums (Condensation) stattfindet; ebenso ob in dem letzteren Falle eine Condensation auf die Hälfte, oder auf $^2/_3$ etc. stattfindet. 416.

Dadurch werden natürlich alle Condensationstabellen *) unnöthig und es fallen ferner alle die müssigen Speculationen weg, die man früher vielfach und merkwürdiger Weise sogar noch in neuester Zeit bisweilen anstellte (es ist schwer einzusehen, was man sich dabei eigentlich vorstellte); ob nämlich bei der unter Verdichtung erfolgenden Vereinigung zweier Gase, die beiden Gase sich zunächst vereinigen und das Product erst die Verdichtung erleidet, oder ob die Verdichtung vor der Vereinigung stattfindet und ob, wenn das letztere der Fall, beide Gase gleichmässig verdichtet werden, oder ob die Verdichtung sich nur auf das eine Gas erstreckt, während das andere unverändert bleibt **).

Aeltere Anschauungsweise.

Es ist in den vorhergehenden Betrachtungen mehrfach darauf aufmerksam gemacht worden, dass die früher gebräuchlichen und von manchen Chemikern noch jetzt gebrauchten Formeln nicht Molecularformeln sind, dass sie vielmehr gewisse mehr oder weniger willkürlich gewählte oder durch Anwendung willkürlich gewählter Principien festgestellte Mengen bezeichnen. 417.

Da die specifischen Gewichte der Dämpfe stets mit den Moleculargewichten identisch sind, die früher gebräuchlichen Formeln aber nicht immer mit den Molecularformeln zusammenfallen, vielmehr häufig einfache Submultipla dieser sind; so ist es einleuchtend, dass die relativen Gewichte der durch die

*) Vgl. z. B. Gmelin. Handbuch. I. 62.

**) Vgl. z. B. Boedeker, die gesetzmässigen Beziehungen zwischen der Zusammensetzung, Dichtigkeit und specifischen Wärme der Gase. Göttingen 1857. — Seite 24, 25 — auch in: Annal. Chem. Pharm. — CV. 215.

früheren Formeln ausgedrückten Mengen (die Aequivalentgewichte, wie man sie gewöhnlich nannte) nicht mit den specifischen Gewichten der durch sie ausgedrückten Körper im Gaszustand geradezu übereinstimmen.

418. Die Vergleichung der specifischen Gewichte der Dämpfe mit den s. g. Aequivalentgewichten konnte desshalb früher nur zu dem Schluss führen: die Zahlen, welche die specifischen Gewichte, bezogen auf das des Wasserstoffs als Einheit ausdrücken, sind entweder den Aequivalentgewichten geradezu gleich oder die Zahl für das specifische Gewicht steht in einem einfachen Verhältniss zu der Aequivalentgewichtszahl *). Die durch die älteren Formeln ausgedrücktenMengen entsprechen also nicht gleichen Volumen der betreffenden Substanzen im Gaszustand. Wenn man z. B. den Sauerstoff = O als Ausgangspunkt nimmt und den von O erfüllten Raum 1 Volum nennt, so entspricht ein Aequivalent Wasserstoff = H 2 Volumen; 1 Aequivalent Wasser = HO ebenfalls 2 Volumen; 1 Aequivalent Salzsäure = HCl dagegen 4 Volumen und ebenso 1 Aequivalent Alkohol = $C_4H_6O_2$ 4 Volumen **). Die verschiedenen Substanzen (Elemente und Verbindungen) zerfallen also in Bezug auf die Raumerfüllung der Gase oder Dämpfe in mehrere Klassen; die durch die Formel ausgedrückte Menge (das s. g. Aequivalent) entspricht entweder 1, 2 oder 4 Volumen; die Körper sind entweder ein-, zwei- oder viervolumig.

419. Mit andern Worten: Bei Annahme der älteren Formeln ist die relative Raumerfüllung nicht für alle Körper dieselbe. Wenn man (mit Kopp ***) die relative Raumerfüllung geradezu durch den Quotienten aus dem specifischen Gewicht in das Aequivalentgewicht ausdrückt, so ist diese relative Raumerfüllung für:

$$\text{Sauerstoff} \quad . \quad . \quad O = \frac{8}{1.108} = 7.22$$

$$\text{Wasserstoff} \quad . \quad H = \frac{1}{0.0693} = 14.44$$

$$\text{Salzsäure} \quad . \quad . \quad HCl = \frac{36.5}{2.458} = 28.88.$$

Die Körper zerfallen also in Bezug auf die relative Raumerfüllung ihrer Gase oder Dämpfe in drei Klassen, deren relative Raumerfüllung entweder = 7.22 oder 14.44 oder 28.88 ist †).

420. Es ist einleuchtend, dass bei dem Gebrauch der älteren Formeln alle die oben für die atomistischen Molecularformeln der neueren Theorie hervorgehobenen Vortheile (§. 412) wegfallen. Alle Volumbetrachtungen sind ungemein erschwert. Die Volumverhältnisse ergeben sich nicht mehr direct aus den Formeln; es ist vielmehr nöthig, für jedes Element zu wissen, ob die durch das Symbol ausgedrückte Menge (das Aequivalent oder das Atom, wie man es nannte, obgleich es bald, wie für den Sauerstoff das eine, bald, wie für den Stickstoff, das andere ist) ein oder zwei Volume bezeichnet, es ist nöthig, für jede einzelne Verbindung zu behalten, ob die durch die Formel ausgedrückte Menge 1, 2 oder 4 Volume erfüllt.

*) Vgl. die Tabelle Seite 247 Spalte 7 und 8.

**) Vgl. Tabelle Seite 247 Spalte 10.

***) Vgl. Lehrbuch der physikal. und theor. Chemie von Buff, Kopp und Zamminer S. 730.

†) Vgl. Tabelle Seite 247 Spalte 9.

— Daher die Nothwendigkeit von Tabellen, welche die relative Raumerfüllung der Elemente und Verbindungen im Gaszustand und die bei Vereinigung gasförmiger Körper erfolgende Verdichtung enthalten.

Bei Gebrauch dieser Formeln ist es ebenso unmöglich, aus der Formel die 421.
Dampfdichte herzuleiten. Man kann wohl die durch den Versuch annähernd bestimmte Dampfdichte corrigiren, aber man kann nur dann, wenn man sich nach Analogie mit anderen Substanzen für berechtigt hält, für den betreffenden Körper eine Raumerfüllung von 1, 2 oder 4 Volum anzunehmen, das specifische Gewicht mit Wahrscheinlichkeit aus der Formel herleiten.

Ebenso wird die Ableitung der Formel aus der Dampfdichte vollständig illusorisch. Es bleibt immer der Willkür überlassen, welcher Klasse von Gasen man die betreffende Substanz zuschreiben will, ob man die Formel so wählen will, dass sie 4 oder so, dass sie 2 Volumen Dampf entspricht.

Die folgende Tabelle ist vielleicht geeignet die Vorzüge hervortreten zu las- 422.
sen, welche die neueren Formeln (atomistische Molecularformeln) gegenüber den älteren s. g. Aequivalentformeln, für alle Volumbetrachtungen darbieten.

Der Inhalt der einzelnen Columnen ist durch die Ueberschriften verständlich.

Man ersieht aus der Tabelle, dass aus den Aequivalentgewichten der älteren Formeln die specifischen Gewichte der Gase und Dämpfe (bezogen auf Luft = 1) erhalten werden, wenn man in die Aequivalentgewichte bald mit 7,22, bald mit 14,44, bald mit 28,88 dividirt; und dass die specifischen Gewichte, bezogen auf Wasserstoff = 1, mit den Aequivalentgewichten bald übereinstimmen, dass sie in anderen Fällen dagegen doppelt, in noch anderen halb so gross sind.

Die Moleculargewichte der neueren Formeln dagegen sind stets mit den specifischen Gewichten, bezogen auf Wasserstoff = 2, identisch; man erhält also immer das specifische Gewicht (für Luft = 1), wenn man in das Moleculargewicht mit einer und derselben Zahl, mit 28,94 dividirt.

Man sieht ferner, dass alle neueren Molecularformeln zwei Volumen Dampf entsprechen, während die Aequivalentformeln der älteren Theorie bald 1, bald 2, bald vier 4 Volumen entsprechen. Man überzeugt sich leicht, dass die Moleculargewichte der neueren Theorie mit den älteren Aequivalentgewichten in all den Fällen zusammenfallen, in welchen die alte Aequivalentformel 4 Volumen entspricht; dass dagegen die neuen Molecularformeln stets doppelt so gross sind, wie die alten Aequivalentformeln, wenn diese letzteren nur 2 Volumen Dampf entsprechen.

Die Spalte 11 enthält die Anzahl der Volume der einzelnen Elemente, die in einem Volum der Verbindung enthalten sind. Für die neueren Formeln ist dazu eine Tabelle nicht nöthig, weil sich die Volumzusammensetzung direct aus der Formel ablesen lässt (vgl. § 416).

		Neuere Ansicht (Atomistische Molecularformeln.)			
	1. Spec. Gewicht Luft = 1.	2. Molecularformel.	3. Moleculargewicht.	4. Spec. Gewicht H = 1; H_2 = 2; Wasserstoff = 2.	5. 1 Molecül entspricht Volumen.
Sauerstoff	1,106	Θ_2	32	32	2
Wasserstoff	0,069	H_2	2	2	2
Stickstoff	0,969	N_2	28	28	2
Chlor	2,453	Cl_2	71	71	2
Jod	8,802	J_2	254,2	254,2	2
Cyan	1,800	$(\Theta N)_2$	52	52	2
Wasser	0,622	$H_2\Theta$	18	18	2
Kohlenoxyd	0,967	$\Theta\Theta$	28	28	2
Kohlensäure	1,520	$\Theta\Theta_2$	44	44	2
Phosgen	3,420	$\Theta\Theta Cl_2$	99	99	2
Salzsäure	1,261	ClH	36,5	36,5	2
Blausäure	0,932	ΘNH	27	27	2
Ammoniak	0,589	NH_3	17	17	2
Elayl	0,967	Θ_2H_4	28	28	2
Grubengas	0,553	ΘH_4	16	16	2
Rad. Aethyl	2,005	$(\Theta_2H_5)_2$	58	58	2
Aether	2,565	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	74	74	2
Alkohol	1,613	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	46	46	2
Chloräthyl	2,219	Θ_2H_5Cl	64,5	64,5	2
Essigsäure	2,073	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	60	60	2
Wasserfreie Essigsäure	3,524	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	102	102	2
Essigäther	3,041	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	88	88	2

Aeltere Ansicht (s. g. Aequivalentformeln.)					
6. Aequivalentformel.	7. Aequivalentgewicht.	8. Spec. Gewicht Wasserstoff = 1.	9. Relative Raumerfüllung.	10. 1 Atom entspricht Volumen.	11. 1 Volum enthält Volume.
O	8	16	7,22	1	
H	1	1	14,44	2	
N	14	14	14,44	2	
Cl	35,5	35,5	14,44	2	
J	127,1	127,1	14,44	2	
C_2N	26	26	14,44	2	1C + 1N
HO	9	9	14,44	2	1H + $^1/_2$O
CO	14	14	14,44	2	$^1/_2$C + $^1/_2$O
CO_2	22	22	14,44	2	$^1/_2$C + 1O
COCl	49,5	49,5	14,44	2	$^1/_2$C + $^1/_2$O + 1Cl
ClH	36,5	18,2	28,88	4	$^1/_2$Cl + $^1/_2$H
C_2NH	27	13,5	28,88	4	$^1/_2$C + $^1/_2$N + $^1/_2$H
NH_3	17	8,5	28,88	4	$^1/_2$N + $1^1/_2$H
C_4H_4	28	14	28,88	4	1C + 2H
C_2H_4	16	8	28,88	4	$^1/_2$C + 2H
C_4H_5	29	29	14,44	2	2C + 5H
C_4H_5O	37	37	14,44	2	2C + 5H + $^1/_2$O
$C_4H_6O_2$	46	23	28,88	4	1C + 3H + $^1/_2$O
C_4H_5Cl	64,5	32,2	28,88	4	1C + $2^1/_2$H + $^1/_2$Cl
$C_4H_4O_4$	60	30	28,88	4	1C + 2H + 1O
$C_4H_3O_3$	51	51	14,44	2	2C + 3H + $1^1/_2$O
$C_8H_8O_4$	88	44	28,88	4	2C + 4H + 1O

Aeltere Berechnungsweise des specifischen Gewichtes der Dämpfe aus der Aequivalentformel und Ableitung der Aequivalentformel aus der Dampfdichte.

423. Kopp hat vor einiger Zeit eine Berechnungsweise vorgeschlagen *), die mit der oben angegebenen (§§. 405 — 407) fast vollständig übereinstimmt und nur dadurch von derselben abweicht, dass bei Gebrauch der älteren Formeln die relative Raumerfüllung nicht für alle Körper dieselbe ist.

Man erhält nach §. 405 das specifische Gewicht eines Körpers in Dampfform, wenn man in sein Moleculargewicht mit 28.9 dividirt. Da für die älteren Formeln (s. g. Aequivalentformeln), die relative Raumerfüllung entweder 28.88 oder aber 14.44 ist, so muss man das Aequivalentgewicht, je nachdem der Körper der einen oder der anderen Klasse zugezählt wird, entweder mit der einen oder der anderen Zahl dividiren, um das specifische Gewicht des Dampfes zu erhalten.

Die Formel des Essigäthers ist z. B.: $C_8H_8O_4$, sie führt zum Aequivalentgewicht = 88. Nimmt man an, dass dem Essigäther die relative Raumerfüllung 28.88 zukomme, so erhält man:

$$\frac{88}{28.88} = 3.047$$

als theoretisches specifisches Gewicht. Der Versuch gab: 3.067.

Für den Aethyläther nahm man früher die Formel an C_4H_5O; das Aequivalentgewicht ist demnach = 37. Besässe der Aethyläther die relative Raumerfüllung: 28.88, so wäre sein theoretisches specifisches Gewicht:

$$\frac{37}{28.88} = 1.28.$$

Der Versuch gab: 2.565, also genau das Doppelte. Man muss also annehmen, dem Aethyläther komme die relative Raumerfüllung 14.44 zu; bei dieser Annahme berechnet sich das specifische Gewicht seines Dampfes:

$$\frac{37}{14.44} = 2.56.$$

Um aus der Formel das specifische Gewicht herleiten zu können, muss man also erst wissen, ob dem betreffenden Körper die eine oder die andere relative Raumerfüllung beizulegen ist. Hat man das specifische Gewicht des Dampfes durch den Versuch auch nur annähernd genau bestimmt, so ergibt sich dies leicht, indem man mit dem specifischen Gewicht in das Aequivalentgewicht dividirt.

Für das Radical Aethyl, dem der älteren Theorie nach die Formel C_4H_5 zukommt, die zu dem Aequivalentgewicht = 29 führt, fand Frankland die Dampfdichte = 2.00394. Man hat also:

$$\frac{29}{2.00394} = 14.47$$

eine Zahl, die unverkennbar darauf hindeutet, dass dem Radical Aethyl (bei der Formel C_4H_5) die relative Raumerfüllung = 14.44 zukommt. Man kann darnach das theoretische specifische Gewicht berechnen; man findet:

*) Vgl. Lehrbuch der physikal. und theor. Chemie von Buff, Kopp und Zamminer. S. 734 ff.

$$\frac{29}{14.44} = 2.0083$$

was mit der von Frankland gefundenen Zahl sehr genau übereinstimmt.

Bei dieser Betrachtungsweise kann natürlich die Grösse der Formel nicht aus dem specifischen Gewicht des Dampfes hergeleitet werden, man hat immer noch die Wahl, ob man den betreffenden Körper der Klasse von Substanzen zuzählen will, deren Raumerfüllung = 14.44 oder aber derjenigen, bei welcher die relative Raumerfüllung = 28.88.

Will man das Radical Aethyl der ersteren Klasse von Verbindungen zuschreiben, so ist seine Formel = C_4H_5; will man ihm dagegen die relative Raumerfüllung = 28.88 beilegen, so muss diese Formel verdoppelt werden. Man hat dann C_8H_{10}, entspricht dem Aequivalentgewicht = 58; daraus ergibt sich das theoretische specifische Gewicht:

$$\frac{58}{28.88} = 2.0083.$$

424. Statt dieser einfachen Berechnungsweise ist noch jetzt eine, früher allgemein gebrauchte, vielfach in Anwendung. Diese ältere Art der Berechnung, mühsamer und umständlicher in der Ausführung, wendet zudem für viele Substanzen und namentlich für alle kohlenstoffhaltige Verbindungen vollständig unbewiesene Hypothesen als Grundlagen der Rechnung an. Weil vielfach noch angewandt, muss sie hier indessen doch erörtert werden.

425. Es ist einleuchtend, dass man das specifische Gewicht einer gasförmigen Verbindung berechnen kann, wenn man die specifischen Gewichte ihrer Bestandtheile, die Volumverhältnisse, nach welchen sich dieselben verbinden und ferner das Verhältniss kennt, in welchem das Volum des Productes zu dem Volum der sich verbindenden Substanzen steht.

Wenn man z. B. weiss: 1 Vol. Chlor verbindet sich mit 1 Vol. Wasserstoff zu 2 Vol. Salzsäure, so kann man, wenn die specifischen Gewichte des Chlors und des Wasserstoffs bekannt sind, das specifische Gewicht der Salzsäure berechnen. Man hat:

1 Volum Chlor wiegt . . .	2,453
1 Volum Wasserstoff wiegt .	0,069
die entstandene Salzsäure wiegt demnach =	2,522.

Da dies zwei Volume sind, so wiegt 1 Volum 1,261, das specifische Gewicht der Salzsäure ist also = 1,261.

Dasselbe kann auch aus der Formel der Salzsäure hergeleitet werden. Da nämlich die Menge Wasserstoff, die man mit H bezeichnet, zwei Volumen entspricht (wenn O = 1 Volum angenommen wird, wie dies bei dieser älteren Anschauungsweise geschieht), da ferner Cl ebenfalls zwei Volumen entspricht; so hat man:

$$1 \text{ Aeq. } H = 2 \text{ Vol.} = 2 \times 0{,}069 = 0{,}138$$
$$1 \text{ Aeq. } Cl = 2 \text{ Vol.} = 2 \times 2{,}453 = 4{,}906$$
$$\text{Summe dieser Gewichte} = 5{,}044.$$

Das entstehende Product: 1 Aeq. Salzsäure = HCl entspricht nun 4 Volumen (die Salzsäure gehört der Klasse von Verbindungen zu, deren Formeln viervolumig sind, sie besitzt die relative Raumerfüllung 28.88), man muss also die

Zahl: 5,044 mit 4 dividiren, um das Gewicht von einem Volum, das heisst das specifische Gewicht der Salzsäure zu erhalten. Man hat:

$$\frac{5,044}{4} = 1,261.$$

Ebenso berechnet sich aus den specifischen Gewichten des Wasserstoffs und des Sauerstoffs, das specifische Gewicht des Wasserdampfs, d. h. die Dampfdichte des Wassers. Man hat:

1 Aeq. H	entsprechend 2 Vol.	deren Gewicht	= 2 × 0,069	= 0,138
mit 1 Aeq. O	„ 1 Vol.	dessen „	= 1 × 1,106	= 0,106
geben 1 Aeq. HO		dessen Gewicht		= 1,244..

Da nun 1 Aeq. Wasser = HO zwei Volume Dampf liefert; da das Wasser der Klasse von Körpern zugehört, deren Formeln zweivolumig sind, so muss man diese Zahl mit 2 dividiren, um das specifische Gewicht des Wasserdampfes zu erhalten. Man hat:

$$\frac{1,244}{2} = 0,622.$$

426. Diese Berechnungsweise setzt, wie man sieht, voraus, dass die specifischen Gewichte der die Verbindung zusammensetzenden Elemente in dampfförmigem Zustand bekannt sind; sie setzt ferner voraus, dass man weiss, welche Verdichtung bei der Vereinigung dieser Elemente stattgefunden hat, das heisst, wieviel Volume die durch die Formel ausgedrückte Menge derselben im Dampfzustand erfüllt.

Auf alle diejenigen Verbindungen, in welchen Elemente enthalten sind, die im Dampfzustand nicht bekannt, deren Dampfdichten also nicht ermittelt sind, ist die Berechnung nicht anwendbar; oder wenigstens nur dann anwendbar, wenn man, statt der durch den Versuch festgestellten Dampfdichten, hypothetische aus Betrachtungen hergeleitete Dampfdichten in Anwendung bringt. In diesem Falle befinden sich alle kohlenstoffhaltigen, also alle organischen Verbindungen.

427. Man kann nun, gerade so wie aus den specifischen Gewichten der Bestandtheile das specifische Gewicht der Verbindung hergeleitet werden kann, wenn die Volumverhältnisse nach welchen die Verbindung erfolgt bekannt sind, auch umgekehrt das specifische Gewicht eines der Bestandtheile ableiten, wenn man das specifische Gewicht des anderen, das specifische Gewicht der Verbindung und ferner die Volumverhältnisse kennt, nach welchen die beiden Bestandtheile sich verbinden um ein bestimmtes Volum des Productes zu erzeugen.

So ergibt sich z. B. das specifische Gewicht des Wasserstoffs aus den specifischen Gewichten des Wasserdampfs und des Sauerstoffs in folgender Weise:

	2 Vol. Wasserdampf wiegen . . 2 × 0,622	= 1,244
sie enthalten:	1 Vol. Sauerstoff, welches wiegt	= 1,106
	Der Rest	0,138

ist das Gewicht von 2 Vol. Wasserstoff; 1 Vol. Wasserstoff wiegt also = 0,069.

Dieselbe Zahl ergibt sich aus dem specifischen Gewicht der Salzsäure. Man hat:

	2 Vol. Salzsäure wiegen . . . 2 × 1,261	= 2,522
sie enthalten:	1 Vol. Chlor, dessen Gewicht . .	= 2,453.

Der Rest = 0,069 ist das Gewicht von einem Volum, d. h. das specifische Gewicht des Wasserstoffs.

Wenn also die Volumverhältnisse bekannt wären, nach welchen der Kohlenstoff sich mit anderen Elementen verbindet, so könnte aus dem specifischen Gewicht dieser Elemente und aus dem der entstehenden Verbindungen das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes hergeleitet werden. Da aber der Kohlenstoff in gasförmigem Zustand unbekannt ist, so ist man genöthigt, zu Hypothesen seine Zuflucht zu nehmen. Man kann entweder annehmen: die Menge Kohlenstoff, die man durch das Symbol: C ausdrückt und die man für ein Aequivalent hält, erfülle, ebenso wie ein Aequivalent Sauerstoff (= O) ein Volum, oder aber man kann annehmen: 1 Aequivalent Kohlenstoff erfülle ebenso wie 1 Aequivalent Wasserstoff zwei Volume. Die meisten Chemiker haben sich für die erstere Ansicht entschieden, und zwar, gestützt auf folgende Betrachtung. Da der Erfahrung nach gewöhnlich bei der Vereinigung gleicher Volume zweier Gase keine Verdichtung stattfindet, das Volum der Verbindung vielmehr gleich ist der Summe der Volume der Bestandtheile (z. B. Chlor + Wasserstoff = Salzsäure), während bei der Vereinigung von 1 Vol. eines Gases mit 2 Vol. eines andern, die Verbindung meistens 2 Volume erfüllt (z. B. 2 Wasserstoff + 1 Sauerstoff = 2 Wasser); da ferner bei der Verbindung von Sauerstoff mit Kohlenstoff zu Kohlensäure das Volum des Productes gleich ist dem des angewandten Sauerstoffs, während bei der Bildung von Kohlenoxyd aus 1 Volum Sauerstoff zwei Volume Kohlenoxyd werden: so muss man annehmen, die Menge Kohlenstoff, die sich mit 2 Vol. Sauerstoff verbindet, um 2 Vol. Kohlensäure zu erzeugen und die sich mit 1 Vol. Sauerstoff vereinigt, um 2 Vol. Kohlenoxyd zu erzeugen, sei = 1 Volum, denn bei dieser Annahme erscheint die Bildung der Kohlensäure in Bezug auf Volumverhältnisse der des Wassers, die Bildung des Kohlenoxyds der der Salzsäure analog. 428.

Mit dieser Annahme, also mit der Annahme, dass 1 Aeq. Kohlenstoff = C, ebenso wie 1 Aeq. Sauerstoff ein Volum erfüllt, berechnet sich aus dem specifischen Gewicht der Kohlensäure und aus dem specifischen Gewicht des Kohlenoxyds das specifische Gewicht des Kohlenstoffdampfes in folgender Weise: 429.

Aus Kohlensäure.

	1 Aeq. CO_2 = 2 Vol. wiegt	$2 \times 1{,}520$	= 3,040
es enthält:	2 Aeq. O = 2 Vol., welche wiegen	$2 \times 1{,}106$	= 2,212
	Der Rest		0,828

ist das Gewicht von einem Volum Kohlenstoffdampf.

Aus Kohlenoxyd:

	1 Aeq. CO = 2 Vol. wiegt . . .	$2 \times 0{,}967$	= 1,934
es enthält:	1 Aeq. O = 1 Vol. wiegt . . .	$1 \times 1{,}106$	= 1,106
	Der Rest		0,828

ist das Gewicht von einem Volum Kohlenstoffdampf.

Beide Rechnungen führen natürlich zu demselben Resultat. Man nimmt also 0.828 als specifisches Gewicht des Kohlenstoffdampfes an, mit der Voraussetzung, dass 1 Aeq. C auch 1 Vol. Kohlenstoffdampf sei.

Mit Benützung dieses hypothetischen specifischen Gewichtes des Kohlenstoffdampfes können die specifischen Gewichte dampfförmiger Kohlenstoffverbindungen 430.

in gleicher Weise aus der Formel derselben berechnet werden, wie oben (§. 425) die specifischen Gewichte der Salzsäure und des Wasserdampfes.

Man hat z. B. für das Elayl, dessen Formel = C_4H_4 ist:

4 Aeq. C	entsprechend	4 Vol.	Dampf wiegen	4 × 0,828 = 3,312
4 Aeq. H	„	8 Vol.	„ „	8 × 0,069 = 0,552
		Die Summe		3,864

ist das Gewicht von 1 Aeq. Elayl; da nun 1 Aeq. Elayl = 4 Vol., so wiegt 1 Vol.:

$$\frac{3,864}{4} = 0,967.$$

Das theoretische specifische Gewicht des Elayls ist also = 0,967 (vgl. §. 405).

431. In derselben Weise berechnet sich die Dampfdichte des Alkohols aus der Formel = $C_4H_6O_2$:

4 Aeq. C	entsprechen	4 Vol.;	diese wiegen	4 × 0,828 = 3,312
6 Aeq. H	„	12 Vol.	„ „	12 × 0,069 = 0,828
2 Aeq. O	„	2 Vol.	„ „	2 × 1,106 = 2,212
			Die Summe	= 6,352

ist das Gewicht von einem Aeq. Alkohol. Da nun der Alkohol bei der Formel = $C_4H_6O_2$, viervolumig ist, da, wie man sich ausdrückt, eine Verdichtung auf 4 Volume stattgefunden hat, so ist:

$$\frac{6,352}{4} = 1,588$$

das specifische Gewicht des Alkoholdampfes.

432. Es ist einleuchtend, dass man bei dieser Art der Berechnung (wie bei der §. 423 mitgetheilten) wissen muss, ob die durch die Formel ausgedrückte Menge zwei oder vier Volumen Dampf entspricht. Ist der Körper viervolumig, so muss man die Summe der specifischen Gewichte der ihn zusammensetzenden Aequivalente durch 4 dividiren, um die Dampfdichte zu erhalten; ist er dagegen zweivolumig, so dividirt man statt durch 4 nur durch 2.

Man hat z. B. für den Aether, dessen Formel der älteren Theorie nach = C_4H_5O ist:

4 Aeq. C	entsprechend	4 Vol.	wiegen	4 × 0,828 = 3,312
5 Aeq. H	„	10 Vol.	„	10 × 0,069 = 0,690
1 Aeq. O	„	1 Vol.	„	1 × 1,106 = 1,106
				Summe = 5,108.

Wären diese 15 Volume der Bestandtheile auf 1 Volum verdichtet, so würde dieses = 5,108 wiegen, das specifische Gewicht des Aethers wäre also = 5,108. Fände wie bei dem Alkohol eine Verdichtung auf 4 Volume statt, so hätte man:

$$\frac{5,108}{4} = 1,277$$

als Gewicht von einem Volum, d. h. als specifisches Gewicht des Aetherdampfes. Der Versuch gab die Dampfdichte = 2,565, also annähernd doppelt so gross, folglich findet bei dem Aether eine grössere Verdichtung, eine Verdichtung auf 2 Volume statt. Man findet also das theoretische specifische Gewicht:

$$\frac{5,108}{2} = 2,554$$

was mit dem durch den Versuch gefunden annähernd genug übereinstimmt. — Es ist einleuchtend, dass, wenn man die Formel des Aethers doppelt so gross annimmt $= C_8H_{10}O_2$, die Summe der specifischen Gewichte der den Aetherdampf bildenden Elemente doppelt so gross wird (= 10,216); man erhält dann eine mit der durch den Versuch gefundenen Dampfdichte nahezu übereinstimmende Dampfdichte, indem man mit 4 dividirt:

$$\frac{10{,}216}{4} = 2{,}554.$$

Bei der Formel $C_8H_{10}O_2$ ist der Aether also viervolumig, es findet eine Verdichtung auf 4 Volume statt, die durch die Formel ausgedrückte Menge entspricht vier Volumen.

Specifisches Gewicht flüssiger Körper.

Beziehungen zwischen dem specifischen Volum und der chemischen Zusammensetzung.

Die Untersuchungen, die man bis jetzt über die specifischen Gewichte flüssiger Verbindungen angestellt hat, zeigen deutlich, dass auch bei flüssigen Körpern das specifische Gewicht in einer gesetzmässigen Beziehung steht zum Moleculargewicht und vielleicht auch zur atomistischen Zusammensetzung der Molecüle. Das Gesetz, welches diesen Beziehungen zu Grunde liegt, ist indessen bis jetzt nicht erkannt. 433.

Wie bei gasförmigen Körpern, so kann man auch bei Flüssigkeiten entweder den Raum vergleichen, den eine gleichgrosse Anzahl von Molecülen erfüllt, also die relative Raumerfüllung oder das specifische Volum; oder aber man kann die Anzahl der Molecüle vergleichen, die in gleichgrossen Räumen enthalten sind, also die s. g. Atomzahl (§. 398). Die meisten Chemiker geben der ersteren Betrachtungsweise den Vorzug; Gmelin dagegen vergleicht, wie bei den gasförmigen so auch bei den flüssigen Körpern, die Atomzahl.

Was wir über die specifischen Volume flüssiger organischer Verbindungen wissen, verdanken wir fast ausschliesslich den Untersuchungen von H. Kopp; ausser diesem haben sich noch besonders: Schröder, Löwig, Gmelin, J. Pierre und W. A. Miller mit diesem Gegenstande beschäftigt. 434.

Im Nachfolgenden werden wesentlich die neueren Resultate und Ansichten Kopp's berücksichtigt. Die Grenzen dieses Werks gestatten nicht auf die historische Entwicklung dieser Ansichten näher einzugehen; wir verweisen in dieser Beziehung auf eine von Kopp selbst gegebene Zusammenstellung *).

*) Annalen der Chemie und Pharmacie: XCVI. S. 153. — Neuere Abhandlungen Kopp's siehe ebendaselbst: XCVI. 303; XCVII. 374; XCVIII. 367;

435. Die Abhängigkeit des specifischen Gewichtes von der chemischen Zusammensetzung tritt am deutlichsten hervor, wenn man die specifischen Volume vergleicht.

Das specifische Volum ist der Quotient aus dem specifischen Gewicht in das Moleculargewicht.

Da nun die Flüssigkeiten, weil sie durch Temperaturveränderungen sich ausdehnen oder zusammenziehen, bei ungleichen Temperaturen ungleiche specifische Gewichte zeigen; so ist es einleuchtend, dass auch die specifischen Volume derselben Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen verschieden sein werden. Es ist demnach klar, dass man nicht die specifischen Volume verschiedener Substanzen bei beliebig gewählten Temperaturen vergleichen kann, sondern vielmehr nur bei Temperaturen, bei welchen die Flüssigkeiten in Bezug auf Raumerfüllung sich in entsprechenden Bedingungen befinden, also bei solchen Temperaturen, bei welchen die Dämpfe gleiche Spannkraft besitzen. Da aber für die meisten Flüssigkeiten die Spannkraft der Dämpfe bei verschiedenen Temperaturen nicht bekannt ist, so bleibt nur übrig diejenigen specifischen Volume zu vergleichen, welche die verschiedenen Flüssigkeiten bei ihren Siedpunkten — d. h. den Temperaturen, wo die Spannkraft der Dämpfe dem mittleren Luftdruck gleich ist — besitzen; und da ferner die specifischen Gewichte für die Siedpunkte selbst nicht wohl durch den Versuch festgestellt werden können, so muss man die specifischen Gewichte, welche die Flüssigkeiten bei ihren Siedpunkten besitzen, aus den für andere Temperaturen ermittelten specifischen Gewichten und aus der durch den Versuch festgestellten Ausdehnung berechnen. Die Feststellung des specifischen Gewichts einer Flüssigkeit bei ihrem Siedpunkt setzt also voraus die Kenntniss:

1) des Siedpunktes,
2) des specifischen Gewichts für irgend eine Temperatur,
3) der Ausdehnung, welche die Flüssigkeit von der Temperatur, für die das specifische Gewicht durch den Versuch festgestellt wurde, bis zu ihrem Siedpunkt erfährt.

Das specifische Volum einer Flüssigkeit beim Siedpunkt ist also gleich dem Moleculargewicht, dividirt durch das specifische Gewicht der Flüssigkeit bei ihrem Siedpunkt.

436. Die folgende Tabelle enthält die specifischen Volume aller der nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, für welche sich das specifische Volum für den Siedpunkt aus Beobachtungsresultaten ableiten lässt. Die Substanzen sind darin nach den specifischen Volumen geordnet.

Es enthält die Spalte:

1. die rationellen Formeln ausgedrückt durch die alten Symbole der Elemente,

C. 19. Vgl. ferner: Gmelin's Lehrbuch: I. S. 51 u. 64 ff. IV. S. 42. — C. Löwig, Lehrbuch der organischen Verbindungen. I. S. 91.

2. dieselben Formeln in den Symbolen der neueren Theorie (atomistische Molecularformeln),
3. die aus den Beobachtungsresultaten hergeleiteten specifischen Volume,
4. die nach Kopp's Regel (§. 442) berechneten specifischen Volume,
5. die specifischen Volume ausgedrückt durch Zahlen, die auf dieselbe Einheit bezogen sind wie die Moleculargewichte,
6. die Moleculargewichte.

Die Formeln der Spalte 1 sind gegeben, um die von Kopp's Berechnung der specifischen Volume der Verbindung aus ihrer Formel verständlich zu machen und dabei direct die Werthe beibehalten zu können, die Kopp den einzelnen Elementen beilegt (§. 442).

Die Spalten 5 und 6 sind beigefügt, um ein Vergleichen des specifischen Volums mit dem Moleculargewicht (§. 457) zu erleichtern. Man sieht nämlich leicht ein, dass selbst für das Wasser, welches als Ausgangspunkt des Vergleichs für die specifischen Volume der Flüssigkeiten gewählt ist, das specifische Volum beim Siedpunkt nicht mit dem Moleculargewicht übereinstimmt, weil das specifische Gewicht des Wassers bei 0° = 1 angenommen wird, so dass das specifische Volum des Wassers bei 0° gleich dem Moleculargewicht, d. h. = 18 ist, während der Ausdehnung des Wassers wegen das specifische Volum beim Siedpunkt = 18.8 wird.

Namen.	1. Rationelle Formel (Kopp).	2. Atomistische Molecular-formel.	3. Spec. Vol. beim Siedpunkt gefunden.	4. berechnet (Kopp).	5. Spec. Volum gefunden Wasser = 18.	6. Molecular-gewicht.
Wasser	$\begin{matrix}H\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	18,8	18,8	18	18
Holzgeist	$\begin{matrix}C_2H_3\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	41,9—42,2	40,8	40,1—41,3	32
Ameisensäure	$\begin{matrix}C_2HO_2\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}H\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	40,9—41,8	42	39,2—40,8	46
Aldehyd	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	56,0—56,9	56,2	53,6—54,5	44
Alkohol	$\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	61,8—62,5	62,8	59,2—59,8	46
Essigsäure	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	63,5—63,8	64,0	60,8—61,1	60
Ameisensäure-Methyläther	$\begin{matrix}C_2HO_2\\C_2H_3\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}H\Theta\\\bar{C}H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	63,4	64,0	60,7	60
Aceton	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_3\Theta\\\bar{C}H_3\end{matrix}\right\}$	77,3—77,6	78,2	74,0—74,3	58

Namen.	1. Rationelle Formel (Kopp).	2. Atomistische Molecularformel.	3. Spec. Vol. beim Siedpunkt gefunden.	4. berechnet (Kopp).	5. Spec. Volum gefunden Wasser = 18.	6. Molecular-gewicht.
Propionsäure	$\begin{matrix}C_6H_5O_2\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	85,4	86,0	81,8	74
Essigsäure-Methyläther	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_2H_3\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	83,7—85,5	86,0	80,1—81,9	74
Ameisensäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_2HO_2\\C_4H_5\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	84,9—85,7	86,0	81,3—82,1	74
Benzol	$\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}$	96,0—99,7	99,0	91,9—95,5	78
Phenol	$\begin{matrix}C_{12}H_5\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	103,6—104,0	106,8	99,2—99,6	94
Aether	$\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	105,6—106,4	106,8	101,1—101,9	74
Buttersäure	$\begin{matrix}C_8H_7O_2\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	106,4—107,8	108,0	101,9—103,2	88
Essigsäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_5\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	107,4—107,8	108,0	102,8—103,2	88
Wasserfreie Essigsäure	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	109,9—110,1	109,2	105,2—105,4	102
Oxalsäure-Methyläther	$\begin{matrix}C_4O_4\\(C_2H_3)_2\end{matrix}O_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2\\(\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	116,3	117,0	111,3	118
Valeraldid	$\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	117,3—120,3	122,2	112,3—115,2	86
Bittermandelöl	$\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	118,4	122,2	113,4	106
Amylalkohol	$\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	123,6—124,4	128,8	118,3—119,2	88
Benzylalkohol	$\begin{matrix}C_{14}H_7\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_7\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	123,7	128,8	118,4	108
Baldriansäure	$\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	130,2—131,2	130,0	124,7—145,7	102
Buttersäure-Methyläther	$\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_2H_3\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	125,7—127,3	130,0	120,4—121,9	102
Propionsäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_6H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	125,8	130,0	120,5	102
Benzoesäure	$\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\H\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	126,9	130,0	121,6	122
Kohlensäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_2O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}O_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta\Theta\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	138,8—139,4	137,8	132,9—133,5	118
Baldriansäure-Methyläther	$\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_2H_3\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	148,7—149,6	152,0	142,4—143,2	116

	1. Rationelle Formel (Kopp).	2. Atomistische Molecularformel.	3. Spec. Vol. beim Siedpunkt gefunden.	4. Spec. Vol. beim Siedpunkt berechnet (Kopp).	5. Spec. Volum gefunden Wasser = 18.	6. Molecular-gewicht.
Buttersäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_8H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	149,1—149,4	152,0	142,7—143,0	116
Essigsäure-Butyläther	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_8H_9\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$	149,3	152,0	142,9	116
Ameisensäure-Amyläther	$\begin{matrix}C_2HO_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta\ H\ \Theta\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	149,4—150,2	152,0	143,0—143,8	116
Benzoesäure-Methyläther	$\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_2H_3\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	148,5—150,3	152,0	142,2—143,8	136
Naphtalin	$\begin{matrix}C_{20}H_7\\H\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_7\\H\end{matrix}\right\}$	149,2	154,0	142,8	128
Methylsalicylsäure	$\begin{matrix}C_{14}H_4O_2\\H.C_2H_3\end{matrix}O_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_4\Theta\\H.\Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta_2$	156,2—157,0	159,8	149,5—150,3	152
Oxalsäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_4O_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}O_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_2\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	166,8—167,1	161,0	159,7—160,0	146
Baldriansäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_4H_5\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	173,5—173,6	174,0	166,3—166,4	130
Essigsäure-Amyläther	$\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	173,3—175,5	174,0	166,1—168,3	130
Benzoesäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_4H_5\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	172,4—174,8	174,0	165,2—167,6	130
Butyl	$\begin{matrix}C_8H_9\\C_8H_9\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}$	184,5—186,6	187,0	176,7—178,8	114
Cymol	$\begin{matrix}C_{20}H_{13}\\H\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{13}\\H\end{matrix}\right\}$	183,5—185,2	187,0	175,7—177,3	134
Cuminol	$\begin{matrix}C_{20}H_{11}O_2\\H\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{11}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	189,2	188,2	181,2	148
Bernsteinsäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_8H_4O_4\\(C_4H_5)_2\end{matrix}O_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_4\Theta_2\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	209,0	205,0	200,1	174
Zimmtsäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_{18}H_7O_2\\C_4H_5\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_9H_7\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	211,3	207,0	202,4	176
Baldriansäure-Amyläther	$\begin{matrix}C_{10}H_9O_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	244,1	240,0	233,7	172
Benzoesäure-Amyläther	$\begin{matrix}C_{14}H_5O_2\\C_{10}H_{11}\end{matrix}O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	247,7	240,0	237,3	192

437. Vergleicht man die aus den Beobachtungsresultaten hergeleiteten specifischen Volume (Spalte 3 der Tabelle) mit den Formeln, so findet man zunächst:

1) Isomere Flüssigkeiten zeigen gleiche specifische Volume (also auch gleiche specifische Gewichte).

Z. B. Essigsäure und Ameisensäure-Methyläther; Propionsäure, Essigsäure-Methyläther, Ameisensäure-Aethyläther; Buttersäure und Essigsäure-Aethyläther; Baldriansäure, Buttersäure-Methyläther, Propionsäure-Aethyläther; Baldriansäure-Methyläther, Buttersäure-Aethyläther, Essigsäure-Butyläther, Ameisensäure-Amyläther und endlich Baldriansäure-Aethyläther mit Essigsäure-Amyläther.

2) Derselben Zusammensetzungsdifferenz entspricht (bei analogen Verbindungen wenigstens) auch dieselbe Differenz der specifischen Volume.

So ist z. B. für alle die Körper, die einer und derselben homologen Reihe zugehören, die Differenz der specifischen Volume dieselbe. Einer Zusammensetzungsdifferenz von nC_2H_2 (= $n\Theta H_2$) entspricht eine Differenz der specifischen Volume von 22.

Dies zeigt sich z. B. bei den Alkoholen: Holzgeist, Aethylalkohol, Amylalkohol; bei den Säuren: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure und Baldriansäure; ebenso bei den Aetherarten dieser Säuren; bei den Aethern der Benzoesäure; bei denen der Oxalsäure und Bernsteinsäure u. s. f.

Die Benzoesäure unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung von der Propionsäure ebenso wie das Phenol vom Alkohol (sie enthalten 8 C mehr); die Differenz der specifischen Volume ist auch annähernd dieselbe (= 42).

Das Bittermandelöl steht zum Aldehyd in demselben Verhältniss wie die Benzoesäure zur Essigsäure (Mehrgehalt von: $C_{10}H_2$); dieser gleichen Zusammensetzungsdifferenz entspricht dieselbe Differenz der specifischen Volume (= 63) etc.

438. Es ist eine einfache Folge hiervon, dass häufig zwischen den specifischen Volumen verschiedener Körper dieselben Beziehungen stattfinden, wie zwischen ihren Formeln.

So ist z. B. die Formel der Propionsäure gleich der Formel der Essigsäure + der der Buttersäure dividirt durch zwei; das specifische Volum der Propionsäure ist gleich der Hälfte der Summe der specifischen Volume der Essigsäure und der Buttersäure.

Die Formel der Propionsäure ist auch gleich der verdoppelten Formel der Essigsäure — der Formel der Ameisensäure und man erhält das specifische Volum der Propionsäure, wenn man von dem doppelten specifischen Volum der Essigsäure das der Ameisensäure abzieht.

Der Essigäther ist gleich: Essigsäure + Alkohol — Wasser; das specifische Volum des Essigäthers wird erhalten, wenn man von der Summe der specifischen Volume der Essigsäure und des Alkohols das specifische Volum des Wassers abzieht etc.

Eine Vergleichung der specifischen Volume mit den Formeln zeigt ferner:

3) **Aequivalente Mengen Sauerstoff und Wasserstoff können sich ersetzen, ohne dass das specifische Volum der Verbindung dadurch erheblich geändert wird.** 439.

So z. B. haben Holzgeist und Ameisensäure, Alkohol und Essigsäure, Amylalkohol und Baldriansäure, Aether und Buttersäure, Benzylalkohol und Benzoesäure, Cymol und Cuminol etc. annähernd gleiches specifisches Volum.

4) Ebenso kann der Kohlenstoff den Wasserstoff ersetzen (C ersetzt H, Ɵ also 2H), ohne dass das specifische Volum dadurch wesentlich geändert wird. 440.

So haben z. B. annähernd gleiche specifische Volume: Benzoesäure mit Baldriansäure, Benzoesäure-Methyläther mit Baldriansäure-Methyläther, Phenol mit Aether, Benzylalkohol mit Amylalkohol, Bittermandelöl mit Valeraldid, Cymol mit Butyl etc.

Wären diese beiden Sätze 3 und 4 (§§. 439, 440) genau richtig, so wäre das specifische Volum einer (nur C, H und O haltenden) Verbindung durchaus nicht von ihrer atomistischen Zusammensetzung, sondern nur von der Anzahl der in ihr enthaltenen Aequivalente abhängig. 441.

Es müssten sich dann (wie dies Schröder früher vermuthete) die specifischen Volume verschiedener Flüssigkeiten verhalten wie die Summen der sie zusammensetzenden Elemente.

$$\text{Sp. Vol. } C_aH_bO_c : \text{Sp. Vol. } C_\alpha H_\beta O_\gamma = (a + b + c) : (\alpha + \beta + \gamma)$$

z. B. die specifischen Volume von Wasser, Alkohol und Aether wie 4 : 12 : 20 denn:

$$H_2O_2 : C_4H_6O_2 : C_8H_{10}O_2 = 4 : 12 : 20.$$

Und es müsste sich das specifische Volum einer Flüssigkeit: $C_aH_bO_c$ beim Siedpunkt allgemein aus der Formel:

$$(a + b + c) \times n$$

herleiten lassen; worin n (dessen Werth Schröder = 5,19 setzt) das mittlere specifische Volum der Elemente bezeichnet. Man findet in der That, dass sich der Werth von n aus den 45 oben aufgeführten Substanzen zu 5,1 — 5,6 herleitet; so dass man mit Annahme einer Mittelzahl für das specifische Volum der Elemente, die innerhalb dieser Grenzen liegt, die specifischen Volume der Flüssigkeiten mit einiger Annäherung aus obiger Formel herleiten kann. Die Uebereinstimmung ist für viele Körper ziemlich genügend, für andere dagegen schon beträchtlich verschieden; ganz abweichend aber ist der für das specifische Volum des Wassers sich nach dieser Formel berechnende Werth von dem durch die Beobachtung festgestellten.

Dies hat Kopp veranlasst, diese an sich einfachere Betrachtung für unzulässig zu halten und einer anderen Betrachtungsweise den Vorzug zu geben, nach welcher die specifischen Volume aller genauer untersuchten Flüssigkeiten sich in grösserer Uebereinstimmung mit den Beobachtungsresultaten wiedergeben lassen. 442.

Diese Betrachtung geht von der Ansicht aus, dass im allgemeinen den verschiedenen Elementen in den Verbindungen verschiedene specifische Volume zukommen; sie nimmt weiter an, dass ein und dasselbe Element in seinen Verbindungen, je nach der Stelle die es einnimmt, verschiedene specifische Volume besitzen könne.

Eine Vergleichung der specifischen Volume der einfacheren Verbindungen, zusammengenommen mit den §§. 437 — 440. erwähnten Regelmässigkeiten führt zur Annahme der folgenden Werthe:

Das specifische Volum des Kohlenstoffs (= C) . . . = 5,5
Das specifische Volum des Wasserstoffs (= H) . . . = 5,5
Das specifische Volum des Sauerstoffs (= O), der sich innerhalb des Radicales befindet = 6,1
Das specifische Volum des Sauerstoffs (= *O*), der sich ausserhalb des Radicales befindet, also des typischen Sauerstoffs = 3,2.

Das specifische Volum einer flüssigen Verbindung von der Formel = $C_aH_bO_c\mathit{O}_d$ ist demnach = 5,5 a + 5,5 b + 6,1 c + 3,2 d. Die aus dieser Formel hergeleiteten Werthe für die specifischen Volume flüssiger Verbindungen (Spalte 4 der Tabelle S. 255) stimmen in der That annähernd mit den durch den Versuch festgestellten überein.

443. Kopp hat auch für eine Anzahl Schwefel-, Chlor-, Brom-, Jod- und Stickstoffhaltiger Verbindungen die specifischen Volume durch den Versuch ermittelt. Die bis jetzt bekannten specifischen Volume solcher Verbindungen sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. (Der Inhalt der einzelnen Columnen ist derselbe wie S. 255.)

	1. Rationelle Formel (Kopp).	2. Atomistische Molecular-formel.	3. Spec. Vol. beim Siedpunkt gefunden.	4. Spec. Vol. beim Siedpunkt berechnet (Kopp).	5. Spec. Volum gefunden Wasser =18.	6. Molecular-gewicht.
Schwefelverbindungen.						
Schweflige Säure	$S_2O_2\mathit{O}_2$	$\overset{''}{S}\bar{O}_2$	43,9	42,6	42,0	64
Schwefelkohlenstoff	$C_2S_2\mathit{S}_2$	$\overset{''}{\bar{C}}S.S$	62,2—62,4		59,6—59,8	76
Mercaptan	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right.\mathit{S}_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$	76,0—76,1	77,6	72,8—72,9	62
Schwefelmethyl	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_2H_3\end{matrix}\right.\mathit{S}_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}H_3\\\bar{C}H_3\end{matrix}\right\}S$	75,7	77,6	72,5	62
Zweifach Schwefelmethyl	$\left.\begin{matrix}C_2H_3S\\C_2H_3S\end{matrix}\right.S_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}H_3\\\bar{C}H_3\end{matrix}\right\}S_2$	100,6—100,7	100,2	96,4—96,5	94
Schwefeläthyl	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right.\mathit{S}_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_2H_5\\\bar{C}_2H_5\end{matrix}\right\}S$	120,5—121,5	121,6	115,4—116,4	90
Amylmercaptan	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{11}\\H\end{matrix}\right.\mathit{S}_2$	$\left.\begin{matrix}\bar{C}_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}S$	140,1—140,5	143,6	134,2—134,6	104
Schwefligsäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix}S_2O_2\\(C_4H_5)_2\end{matrix}\right.\mathit{O}_4$	$\left.\begin{matrix}S\bar{O}\\(\bar{C}_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\bar{O}_2$	148,8—149,5	149,4	142,5—143,2	138

	1. Empirische Formel.	2. Atomistische Molecular-formel.	3 Spec. Vol. beim Siedpunkt gefunden.	4. Spec. Vol. beim Siedpunkt berechnet (Kopp).	5. Spec. Volum gefunden Wasser = 18.	6. Molecular-gewicht.
Chlorverbindungen.						
Monochlor-methylchlorid	$C_2H_2Cl_2$	$\Theta H_2Cl.Cl$	64,5	67,6	61,8	85
Aethylchlorid	C_4H_5Cl	$\Theta_2H_5.Cl$	71,2—74,5	72,3	68,2—71,4	64,5
Acetylchlorid	$C_4H_3O_2Cl$	$\Theta_2H_3\Theta.Cl$	74,4—75,2	73,5	71,3—72,1	78,5
Bichlorelayl	$C_4H_2Cl_2$	$\Theta_2\overset{''}{H}_2Cl_2$	79,9	78,6	76,5	97
Chloroform	C_2HCl_3	$\Theta H.Cl_3$	84,8—85,7	84,9	81,2—82,1	119,5
Monochlor-äthylchlorid	$C_4H_4Cl_2$	$\Theta_2H_4Cl.Cl$	86,9—89,9	89,6	83,2—86,1	99
Elaylchlorid	$C_4H_4Cl_2$	$\Theta_2H_4.Cl_2$	85,8—86,4	89,6	82,1—82,7	99
Chlorkohlen-stoff	C_2Cl_4	$\Theta.Cl_4$	104,3—107,0	102,2	100—103,7	154
Bichloräthyl-chlorid	$C_4H_3Cl_3$	$\Theta_2H_3Cl_2.Cl$	105,6—109,7	106,9	101,1—105,1	133,5
Monochlor-elaylchlorid	$C_4H_3Cl_3$	$\Theta_2H_3Cl.Cl_2$	105,4—107,2	106,9	100,9—102,7	133,5
Chloral	$C_4HCl_3O_2$	$\Theta_2Cl_3\Theta.H$	108,4—108,9	108,1	103,8—104,3	147,5
Chlorkohlen-stoff	C_4Cl_4	Θ_2Cl_4	115,4	113,2	110,5	166
Bichlorelayl-chlorid	$C_4H_2Cl_4$	$\Theta_2H_2Cl_2.Cl_2$	120,7—121,4	124,2	115,6—116,3	168
Butylenchlorid	$C_8H_8Cl_2$	$\Theta_4H_8.Cl_2$	129,5—133,7	133,6	124,0—128,2	127
Amylchlorid	$C_{10}H_{11}Cl$	$\Theta_5H_{11}.Cl$	135,4—137,0	138,3	129,6—131,2	106,5
Benzoylchlorid	$C_{14}H_5O_2Cl$	$\Theta_7H_5\Theta.Cl$	134,2—140,8	139,5	128,4—134,9	140,5
Trichlorelayl-chlorid	C_4HCl_5	$\Theta_2HCl_3.Cl_2$	143,0	141,5	136,9	202,5
Bromverbindungen.						
Brom	Br	Br_2	27,6—28,7	27,8	26,0—27,6	160
Methylbromid	C_2H_3Br	$\Theta H_3.Br$	58,2	55,3	55,7	95
Aethylbromid	C_4H_5Br	$\Theta_2H_5.Br$	78,4	77,3	74,1	109

	1. Empirische Formel.	2. Atomistische Molecularformel.	3 Spec. Vol. beim Siedpunkt gefunden.	4. Spec. Vol. beim Siedpunkt berechnet (Kopp).	5. Spec. Volum gefunden Wasser = 18.	6. Moleculargewicht.
Elaylbromid	$C_4H_4Br_2$	$\Theta_2H_4 . Br_2$	97,5—99,9	99,6	93,4—95,7	188
Amylbromid	$C_{10}H_{11}Br$	$\Theta_5H_{11} . Br$	149,2	143,3	142,9	151
Jodverbindungen.						
Methyljodid	C_2H_3J	$\Theta H_3 . J$	65,4—68,3	65,0	62,6—65,5	142
Aethyljodid	C_4H_5J	$\Theta_2H_5 . J$	85,9—86,4	87,0	82,2—82,7	156
Amyljodid	$C_{10}H_{11}J$	$\Theta_5H_{11} . J$	152,5—158,8	153,0	146,1—152,4	198
Stickstoffverbindungen.						
Ammoniakbasen.						
Ammoniak	H_3N	H_3N	22,4—23,3	18,8	21,4—22,3	17
Aethylamin	C_4H_7N	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$	65,3	62,8	62,6	45
Anilin	$C_{12}H_7N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$	106,4—106,8	106,8	102,1—102,5	93
Amylamin	$C_{10}H_{13}N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$	125,0	128,8	119,9	87
Aethylanilin	$C_{16}H_{11}N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_6H_5\\ H\end{matrix}\right\} N$	150,6	150,8	144,3	121
Caprylamin	$C_{16}H_{19}N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{17}\\ H\\ H\end{matrix}\right\} N$	190,0	194,8	18,2	129
Diäthylanilin	$C_{20}H_{15}N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_6H_5\end{matrix}\right\} N$	190,5	194,8	182,5	149
Cyanverbindungen.						
Cyan	C_2N	$(\Theta N)_2$	28,9—30,3	28,0	27,6—29,0	52
Blausäure	$C_2N . H$	$\Theta N . H$	39,1	33,5	37,4	27
Cyanmethyl	$C_2N . C_2H_3$	$\Theta N . \Theta H_3$	54,3	55,5	52,0	41
Cyanäthyl	$C_2N . C_4H_5$	$\Theta N . \Theta_2H_5$	77,2	77,5	74,0	55

	1. Rationelle Formel (Kopp).	2. Atomistische Molecular-formel.	3. Spec. Vol. beim Siedpunkt gefunden.	4. berechnet (Kopp).	5. Spec. Volum gefunden Wasser = 18.	6. Molecular-gewicht.
Schwefelcyan-methyl	$\begin{matrix}C_2N\\C_2H_3\end{matrix} S_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\\Theta H_3\end{matrix}\right\} S$	75,2—78,2	78,1	72,0—75,0	73
Cyansäure-Aethyläther	$\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix} O_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\} \Theta$	84,3—84,8	85,3	80,7—81,2	71
Schwefelcyan-äthyl	$\begin{matrix}C_2N\\C_4H_5\end{matrix} S_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\} S$	99,1	100,1	94,9	87
Senföl	$\begin{matrix}C_2N\\C_6H_5\end{matrix} S_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\\Theta_3H_5\end{matrix}\right\} S$	113,1—114,2	111,1	108,3—109,4	99
Cyanphenyl	$C_2N . C_{12}H_5$	$\Theta N . \Theta_6H_5$	121,6—121,9	121,5	116,5—116,8	103
Nitroverbindungen.						
Untersalpeter-säure	NO_4	$(N\Theta_2)_2$	31,7—32,4	33,0	30,4—31,1	92
Salpetrigsäure-Methyläther	$\left\{\begin{matrix}NO_4\\C_2H_3\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}$	61,6	60,5	59,2	61
Salpetersäure-Methyläther	$\left\{\begin{matrix}NO_4\\C_2H_3\end{matrix}\right. O_2$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\\Theta H_3\end{matrix}\right\} \Theta$	69,4	68,3	66,4	77
Salpetrigsäure-Aethyläther	$\left\{\begin{matrix}NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}$	79,2—84,6	82,5	75,8—81,2	75
Salpetersäure-Aethyläther	$\left\{\begin{matrix}NO_4\\C_4H_5\end{matrix}\right. O_2$	$\left.\begin{matrix}NO_2\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\} \Theta$	90,0—90,1	90,3	86,2—86,3	91
Nitrobenzol	$\left\{\begin{matrix}NO_4\\C_{12}H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\\Theta_6H_5\end{matrix}\right\}$	122,6—124,9	126,5	117,4—119,6	123
Salpetrigsäure-Amyläther	$\left\{\begin{matrix}NO_4\\C_{10}H_{11}\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}$	148,4	148,5	142,1	117

444. Wie bei den nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthaltenden Verbindungen, so zeigt sich auch bei den Substanzen, die in den vorstehenden Tabellen enthalten sind, dass für viele Fälle die §§. 437—440 erwähnten Regelmässigkeiten statthaben. Es ist leicht, Beispiele dazu in den Tabellen aufzufinden.

445. Will man die specifischen Volume der Verbindungen aus ihrer Zusammensetzung, also aus ihren Formeln herleiten, so muss man für den Schwefel, wie für den Sauerstoff (§. 442) zwei verschiedene specifische Volume annehmen. Kopp nimmt an es sei:

Das specifische Volum des Schwefels (= S), wenn derselbe im Radical befindlich	=	14,3
Das specifische Volum des Schwefels (= *S*), wenn er sich ausserhalb des Radicals befindet	=	11,3

Für Chlor, Brom und Jod nimmt man an, es sei:

Das specifische Volum des Chlors (= Cl)	=	22,8
" " " " " (= Br)	=	27,8
" " " " " (= J)	=	37,5

Für den Stickstoff nimmt man an, es sei:

Das specifische Volum des Stickstoffs (= N) in dem Ammoniak und den Ammoniakbasen	=	2,3
Das specifische Volum des Cyans (= C_2N) (folglich das specifische Volum des Stickstoffs in den Cyanverbindungen = 17)	=	28,0
Das specifische Volum der Nitrogruppe (= NO_4) (mithin das specifische Volum des Stickstoffs in den Nitroverbindungen = 8,6).	=	33,0

Mit Annahme dieser specifischen Volume der Bestandtheile kann das specifische Volum der sie enthaltenden Verbindungen in ziemlicher Uebereinstimmung mit den Ergebnissen der Versuche aus den Formeln hergeleitet werden. Vgl. Spalte 4 der Tabellen.

446. Die im Vorhergehenden erörterten Beziehungen zwischen dem specifischen Volum der Flüssigkeiten und ihrer chemischen Zusammensetzung machen es möglich, das specifische Volum und folglich das specifische Gewicht (für den Siedpunkt) mit einiger Wahrscheinlichkeit voraus zu bestimmen.

Man kann dabei in verschiedener Weise verfahren. Man kann nach der von Kopp gegebenen Regel (§. 442) das specifische Volum der Verbindung aus den specifischen Volumen der sie zusammensetzenden Elemente herleiten. Für viele Fälle gibt auch die Regel von Schröder (§. 441) annähernd stimmende Resultate. Man kann auch direct die §. 438 erwähnten Analogieen benutzen, also das specifische Volum einer Substanz aus den bekannten specifischen Volumen anderer Körper herleiten, zu welchen die Substanz in einfacher Beziehung steht. Eine genaue Uebereinstimmung des berechneten specifischen Volums mit dem durch den Versuch gefundenen ist indess, wie eine Vergleichung der Spalten 3 und 4 der Tabelle zeigt, nur in den wenigsten Fällen zu erwarten.

Die Vorausbestimmung des specifischen Volums und folglich des specifischen Gewichts bei einer anderen Temperatur als dem Siedpunkt, setzt natürlich noch die Kenntniss der Ausdehnung voraus. 447.

Würde die von Kopp gegebene Betrachtungsweise (§. 442) die Beobachtungen mit grösserer Schärfe wiedergeben, so wären, wenn die Ausdehnung einer Flüssigkeit und ihr specifisches Volum bei irgend einer Temperatur bekannt wären, Schlüsse auf ihren Siedpunkt und ebenso, wenn das specifische Volum bei irgend einer Temperatur und der Siedpunkt bekannt wären, Schlüsse auf ihre Ausdehnung möglich. Für alle diese Schlussfolgerungen müssten indess, wie Kopp selbst hervorhebt, die Berechnungen nach jenem Ausdruck die Beobachtungsresultate genauer wiedergeben und der Ausdruck selbst müsste eine sicherere Grundlage haben, als dieses der Fall ist. 448.

In umgekehrter Weise aus dem durch den Versuch festgestellten specifischen Volum Anhaltspunkte für die chemische Zusammensetzung, also die chemische Formel herzuleiten, ist bis jetzt nicht möglich *). Dass die Moleculargrösse aus dem specifischen Volum nicht hergeleitet werden kann, ist einleuchtend, weil das specifische Volum die Annahme einer Formel von bestimmter Grösse voraussetzt, indem es der Quotient aus dem specifischen Gewicht in die durch die Formel ausgedrückte Gewichtsmenge ist. 449.

Zur Berechnung des specifischen Gewichts aus der Formel ist also nicht die Molecularformel, sondern nur eine Verhältnissformel nöthig; für den Aether z. B. berechnet sich das specifische Gewicht gleich gross, mag man die Formel $= C_4H_5O$ oder $= C_8H_{10}O_2$ annehmen, das specifische Volum wird für die zweite Formel doppelt so gross, wie für die erste, da aber die durch die Formel ausgedrückte Gewichtsmenge auch doppelt so gross ist, so bleibt der Quotient (welcher das specifische Gewicht ausdrückt) derselbe.

Erwähnung verdient es endlich noch, dass bisweilen Körper von ganz verschiedener Zusammensetzung, von verschiedenem Moleculargewicht und verschiedenem specifischen Gewicht doch gleiche specifische Volume zeigen. So dass also die durch die Molecularformel ausgedrückten Mengen, welche gleichzeitig diejenigen Mengen sind, die in Dampfform gleichen Raum erfüllen, auch im flüssigen Zustand gleiche relative Raumerfüllung zeigen. 450.

So ist z. B. das specifische Volum gleich für: Alkohol ($\Theta_2H_6\Theta$), Schwefelkohlenstoff (ΘS_2) und Salpetrigsäure-Methyläther ($\Theta H_3 . N\Theta_2$); es ist gleich für: Chloroform (ΘHCl_3), Elaylchlorid ($\Theta_2H_4Cl_2$), Aethyljodid (Θ_2H_5J) etc.

Bei Flüssigkeiten kommt es also auch bisweilen vor, dass gleiche Volume eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten. Aber was bei gasförmigen Körpern allgemeine Regel ist, ist bei Flüssigkeiten eine verhältnissmässig selten vorkommende Ausnahme. Ob der Uebereinstimmung

*) In Betreff der Ableitung der Constitutionsformel aus dem specifischen Volum vgl. §. 453.

der specifischen Volume in diesen Fällen ein tieferliegendes Gesetz zu Grunde liegt oder ob sie rein zufällig sind, lässt sich vorerst nicht entscheiden.

451. Die im Vorhergehenden mitgetheilten Resultate der über die specifischen Volume (also die specifischen Gewichte) flüssiger Verbindungen angestellten Untersuchungen lassen einige, namentlich innerhalb gewisser Gruppen von Verbindungen stattfindenden Regelmässigkeiten mit Sicherheit erkennen. Sie weisen also auf das Bestimmteste darauf hin, dass gesetzmässige Beziehungen zwischen den specifischen Volumen (also specifischen Gewichten) und der chemischen Zusammensetzung auch bei flüssigen Verbindungen stattfinden. Welcher Art diese Beziehungen aber sind, ist bis jetzt nicht ermittelt.

452. Die von Kopp gegebene Betrachtungsweise kann, insofern die aus ihr hergeleiteten specifischen Volume mit den durch den Versuch festgestellten annähernd übereinstimmen, als ein brauchbarer Ausdruck für die bis jetzt erkannten Beziehungen zwischen der Zusammensetzung und dem specifischen Volum angesehen werden; aber sie ist darum nicht als richtig, nicht als Ausdruck der den thatsächlichen Beziehungen zu Grunde liegenden Gesetze zu betrachten. Man kann sich sogar darüber nicht täuschen, dass diese Betrachtungsweise, wenn man sie als Theorie auffassen wollte (was Kopp selbst nicht thut) wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, insofern sie mit den Vorstellungen, die man über die Constitution der Materie hat, nicht in Uebereinstimmung steht. Man sieht nämlich leicht ein, dass das specifische Gewicht eines Körpers abhängig ist von dem specifischen Gewicht der die Molecüle bildenden Materie und ausserdem noch von dem Verhältniss, in welchem der von den Molecülen wirklich erfüllte Raum zu dem ganzen Raum steht, welchen der Körper einnimmt. Das specifische Volum setzt sich also zusammen aus den relativen Gewichten der Molecüle, aus den specifischen Gewichten der Molecüle und noch aus dem Verhältniss, welches zwischen der räumlichen Grösse der Molecüle und der Grösse der sie trennenden Räume stattfindet Wenn es möglich wäre (wozu bis jetzt keinerlei Anhaltspunkte vorhanden sind) die Verhältnisse zu ermitteln, welche zwischen der Grösse der Molecüle und ihren Abständen stattfinden, so würde sich daraus das specifische Gewicht und somit das specifische Volum der Molecüle selbst (das wirkliche Molecularvolum) herleiten lassen; aus einer Vergleichung der Molecularvolume verschiedener Körper liessen sich dann die specifischen Volume der die Molecüle zusammensetzenden Atome herleiten, und es wäre möglich, dass man so selbst aus sehr verschiedenen Verbindungen für dasselbe Element stets dasselbe specifische Volum der Atome fände und dass nur die Abstände der Molecüle relativ verschieden wären. Die von Kopp gegebene Betrachtung schliesst den Gedanken ein, die relativen Abstände der Molecüle seien stets dieselben und sie muss so, indem sie bei der Berechnung der specifischen Volume der Elemente aus denjenigen der Verbindungen (wobei sie den Zwischenraum der Molecüle gleichmässig auf die verschiedenen Elemente vertheilt), zu verschiedenen Werthen für dasselbe Element führen, wenn für verschiedene Körpergruppen das Verhältniss zwischen den Abständen der Molecüle und ihrer Grösse verschieden ist.

453. Diese Betrachtungen schienen nöthig, weil man versucht sein könnte, aus Kopp's Regel zur Berechnung der specifischen Volume Schlüsse zu ziehen, die nicht

daraus gezogen werden können, so lange diese Regel nicht auf eine richtige oder wenigstens wahrscheinliche Vorstellung begründet ist.

Wäre nämlich, so wie dies die Kopp'sche Regel annimmt, das specifische Volum eines und desselben Elementes in verschiedenen Verbindungen verschieden, sei es, veranlasst durch die relative Stellung, sei es, weil das Element in den verschiedenen Verbindungen in verschiedenen Modificationen (wie man sich ausdrückt) enthalten ist; so würde diese Verschiedenheit des specifischen Volums eine wirkliche Verschiedenheit der inneren Constitution der Verbindung andeuten. Die Bestimmung der specifischen Volume würde also Anhaltspunkte darbieten zur Feststellung von wirklichen Constitutionsformeln, d. h. von Formeln, die eine wirkliche Verschiedenheit der relativen Stellung der Atome ausdrücken.

Wenn man z. B. das specifische Volum des Sauerstoffs aus seinen Verbindungen berechnet, z. B. aus:

Alkohol.	Aldehyd.	Essigsäure.
$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$

mit der Annahme, das specifische Volum von C sei = 5,5; das specifische Volum von H ebenfalls = 5,5 — eine Annahme, die sich daraus ergibt, dass (§. 437) homologe Körper für die Zusammensetzungsdifferenz von C_2H_2 eine Differenz der specifischen Volume von 22 zeigen und dass (§. 440) der Kohlenstoff den Wasserstoff ersetzen kann, ohne Aenderung des specifischen Volums; so dass demnach: $C = H = \frac{22}{4} = 5,5$ — so findet man das specifische Volum von O im Alkohol = 3,2; das specifische Volum von O im Aldehyd = 6,1. Für die Essigsäure muss man für die Hälfte des Sauerstoffs das specifische Volum = 3,2, für die andere Hälfte das specifische Volum = 6,1 annehmen. Wollte man aus der Essigsäure das specifische Volum von O zu 4,6 ableiten, so würden die berechneten specifischen Volume weder für den Alkohol, noch für den Aldehyd mit den Ergebnissen der Versuche übereinstimmen; ebenso wenig gibt das aus dem Alkohol hergeleitete specifische Volum des Sauerstoffs für den Aldehyd, oder das aus dem Aldehyd hergeleitete für den Alkohol stimmende Zahlen. Man muss also für den Sauerstoff verschiedene specifische Volume annehmen. Diese verschiedenen specifischen Volume stimmen nun, in den erwähnten Beispielen und (wie man sich aus den Tabellen überzeugt) in nahezu allen Fällen überein mit der verschiedenen Stellung, welche man in den gebräuchlichsten typischen Formeln dem Sauerstoff gibt. Der Sauerstoff im Radical hat ein anderes specifisches Volum wie der typische Sauerstoff. Man könnte geneigt sein, daraus zu schliessen, dass die typischen Formeln nicht nur die Beziehungen und die Metamorphosen der Körper ausdrücken, sondern vielmehr eine wirkliche Verschiedenheit der inneren Constitution.

Dann wäre natürlich für einen und denselben Körper nur eine Formel zulässig. Der Aldehyd müsste dem specifischen Volum nach dem Wasserstofftypus zugezählt werden: 454.

Aldehyd

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\text{Є}_2H_3\text{Ѳ}\\H\end{matrix}\right\}$$

man könnte ihm nicht die Formeln:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta \text{ oder } C_4\overset{''}{H}_4.O_2 = \Theta_2\overset{''}{H}_4.\Theta$$

beilegen, obgleich diese Formeln manche Metamorphose besser ausdrücken *).

Die Essigsäure müsste durch die Formel:

Essigsäure.

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

ausgedrückt werden, die die Hälfte des Sauerstoffs im Radical annimmt; man dürfte ihr nicht etwa die Formel:

$$\left.\begin{matrix}C_4H_3\\H\end{matrix}\right\}O_4 = \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'''}{H}_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

beilegen, obgleich diese Formel manche Beziehungen und Metamorphosen besser ausdrückt wie die andere (vgl. §. 246).

455. Man könnte vielleicht den Unterschied zwischen dem Propionaldehyd, dem Aceton und dem Allylalkohol durch die Constitutionsformeln ausdrücken:

Propylaldehyd.	Aceton.	Allylalkohol.
$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

und ebenso die Verschiedenheit des Aldehyds und des (von Wurtz in neuester Zeit entdeckten) Glycoläthers durch die Constitutionsformel:

Aldehyd.	Glycoläther.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H}_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\Theta_2\overset{''}{H}_4.\Theta.$

456. Es ist möglich, es ist sogar wahrscheinlich, dass spätere Forschungen Schlüsse auf die innere Constitution der Verbindungen gestatten und das Aufstellen wirklicher Constitutionsformeln ermöglichen werden. Bei dem jetzigen Stand unserer Kenntnisse muss ein solcher Versuch für verfrüht angesehen werden und es scheint geeigneter, die chemischen Formeln vorerst — bis die Zahl der Anhaltspunkte sich vermehrt hat — nur für r a t i o n e l l e F o r m e l n (d. h. für einen Ausdruck der Beziehungen und Metamorphosen), nicht aber für C o n s t i t u t i o n s f o r m e l n gelten zu lassen. Jedenfalls aber sind theoretische Schlüsse auf die innere Constitution der Verbindungen aus ihrem specifischen Volum — bei unseren jetzigen Kenntnissen über diesen Gegenstand — unzulässig, weil die ganze Betrachtung dieses Gegenstandes und auch die der Berechnungsregel zu Grunde liegende Idee nicht auf theoretische Anschauung begründet ist. —

*) Die erstere: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ z. B. die in neuester Zeit von Harnitzki beobachtete Zersetzung des Aldehyds durch Phosgen (= $\Theta\Theta Cl_2$), wobei das Chlorid: Θ_2H_3Cl entsteht; die letztere die Bildung von Chloräthyliden = $\Theta_2H_4.Cl_2$, bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Aldehyd etc. —

Fasst man Alles zusammen, was bis jetzt über die specifischen Gewichte flüssiger Körper bekannt ist, so sieht man, dass zwar thatsächliche Beziehungen nachgewiesen, dass aber ein Gesetz noch nicht erkannt ist. 457.

Eine Vergleichung der Moleculargewichte (Spalte 6 der Tabellen) und auch der atomistischen Zusammensetzung mit den specifischen Volumen gestattet vielleicht schon jetzt Schlüsse auf die Natur der Materie im flüssigen Zustand, von welchen einige hier Platz finden mögen.

Dazu ist es geeignet, die specifischen Volume auf dieselbe Einheit zu beziehen, auf welche man die Moleculargewichte bezieht, also auf Wasser = 18; (vgl. Spalte 5 der Tabellen.)

Man findet:

1) Die specifischen Volume der verschiedenen Körper sind verschieden. Gleiche Räume flüssiger Körper enthalten also nicht gleich viel Molecüle.

2) Die specifischen Volume sind nicht gleich den Moleculargewichten *). Man kann also nicht annehmen, das specifische Gewicht der Molecüle selbst sei gleich, die Verschiedenheit der Moleculargewichte sei nur durch die verschiedene Grösse der Molecüle veranlasst und es sei gleichzeitig das Verhältniss der Zwischenräume der Molecüle zu der Grösse der Molecüle für alle Körper dasselbe.

3) Die specifischen Volume wachsen im Allgemeinen mit den Moleculargewichten, wenn auch nicht in demselben Verhältniss. Man kann daraus schliessen, dass der von den Molecülen wirklich erfüllte Raum schon beträchtlich gross ist im Verhältniss zu dem ganzen Raum, den die Flüssigkeit einnimmt.

4) Für isomere Substanzen, also für Körper, deren Moleculargewicht und deren Zusammensetzung gleich ist, sind auch die specifischen Volume gleich **). Man kann demnach annehmen; für isomere Substanzen sei das specifische Gewicht der Molecüle selbst dasselbe; die Molecüle seien gleich gross und stünden in gleichen Abständen.

5) Für polymere Körper ist das specifische Volum desjenigen Körpers, dem die doppelte Molecularformel zukommt, doppelt so gross als das specifische Volum des andern ***). (Z. B. Aldehyd mit Buttersäure und Essigsäure-Aethyläther, Aceton und Buttersäure-Aethyläther, Valeraldid und Baldriansäure-Amyläther; dasselbe findet auch noch annähernd statt bei Körpern, die nahezu polymer sind; z. B. bei: Propionsäure und Oxalsäure-Aethyläther; Buttersäure und Bernsteinsäure-Aethyläther). Da bei diesen Körpern der gleichen atomistischen Zusammensetzung der Molecüle wegen ein gleiches specifisches Gewicht der Molecüle wahrscheinlich ist, so scheint es, dass in diesen Fällen wenigstens der Raum zwischen den Molecülen in demselben Verhältniss wächst wie der vom Molecül erfüllte Raum, so dass die Molecüle bei dem einen Körper doppelt so gross sind als die Molecüle, und die Zwi-

*) Dies könnte nur der Fall sein, wenn alle Flüssigkeiten bei den Siedpunkten dasselbe specifische Gewicht besässen.

**) Also auch die specifischen Gewichte bei den Siedpunkten.

***) Also sind die specifischen Gewichte bei den Siedpunkten gleich.

schenräume des einen doppelt so gross als die Zwischenräume des andern Körpers.

6) Da für homologe Körper, mögen die Moleculargewichte klein oder gross sein, die Differenz der specifischen Volume für dieselbe Differenz der Zusammensetzung dieselbe bleibt, so scheint es, als stünden bei den derselben homologen Reihe zugehörigen Körpern die Zwischenräume zwischen den Molecülen in einem constanten Verhältniss zu ihrer Grösse.

7) Da Körper von gleichem Moleculargewicht aber verschiedener Zusammensetzung sehr verschiedene specifische Volume besitzen und da meistens das specifische Volum dann kleiner ist, wenn die Verbindung Elemente von grösserem Atomgewicht enthält, (z. B. Ameisensäure $<$ Alkohol, Propionsäure $<$ Aether, wasserfreie Essigsäure $<$ Baldriansäure, Bichloräthylchlorid $<$ Cymol, etc.), so scheint es, als ob die Elemente von schwererem Atomgewicht in ihrer Substanz specifisch schwerer seien und so das specifische Gewicht des Molecüls grösser machten etc.

Alle diese Betrachtungen haben bis jetzt noch verhältnissmässig wenig Werth, weil der Boden, auf welchem sie stehen, noch zu unsicher ist. Aber gerade das Mangelhafte und Unsichere der Vorstellungen, die sich aus den bis jetzt erforschten Thatsachen herleiten lassen, zeigt deutlich, wie wichtig und wie verdienstlich alle experimentellen Forschungen auf diesem Gebiete sind.

Specifisches Gewicht fester Körper.

458. Die specifischen Gewichte fester Körper sind vielfach Gegenstand der Untersuchung gewesen. Wie bei den flüssigen Substanzen, so hat man auch bei den festen durch Vergleichung der specifischen Volume mit den Moleculargewichten und mit der chemischen Zusammensetzung eine Anzahl von Beziehungen mit Sicherheit aufgefunden. Alle diese Untersuchungen erstrecken sich indessen ausschliesslich auf unorganische Verbindungen; über die specifischen Volume fester organischer Substanzen ist noch so gut wie Nichts bekannt.

Die wichtigsten Regelmässigkeiten, die für die specifischen Volume fester unorganischer Körper bis jetzt erkannt worden sind, sind die folgenden*):

Die specifischen Volume fester Körper sind im Allgemeinen verschieden.

Selbst die specifischen Volume der Elemente sind im Allgemeinen verschieden und stehen nicht einmal in einfacher Beziehung. — Indessen finden sich einige Gruppen von stets in chemischer Natur ähnlichen und meist in ihren Verbindungen isomorphen Elementen, für welche das specifische Volum dasselbe ist.

*) Vgl. Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie von Buff, Kopp und Zamminer. S. 742 ff. — Neuere Untersuchungen von H. Schiff in Annalen der Chem. u. Pharm.: CVII. 64 und CVIII. 21. —

Die specifischen Volume der Verbindungen sind ebenfalls im Allgemeinen verschieden. Auch hier finden sich Gruppen von Verbindungen, die annähernd gleiches specifisches Volum zeigen. Diese Gruppen schliessen fast immer chemisch analoge und analog zusammengesetzte, meistens auch noch isomorphe Körper ein.

Für diese letzteren findet ausserdem noch, wie Kopp *) gezeigt hat, eine merkwürdige Beziehung zwischen specifischem Volum und Krystallform statt. Die geringen Verschiedenheiten der annähernd gleichen specifischen Volume sind stets von einer geringen Verschiedenheit in den Winkeln der sonst isomorphen Substanzen begleitet.

Endlich entspricht derselben Zusammensetzungsdifferenz häufig, aber nicht immer dieselbe Differenz der specifischen Volume.

Da wie bei den Flüssigkeiten, so auch bei den festen Körpern, die specifischen Gewichte derselben Substanz bei verschiedenen Temperaturen verschieden sind, so müssten offenbar (und dadurch werden diese Untersuchungen wesentlich erschwert) diejenigen specifischen Volume verglichen werden, welche die verschiedenen Körper bei entsprechenden Temperaturen, etwa bei den Schmelzpunkten zeigen.

Specifische Wärme.

Gleiche Mengen verschiedener Körper nehmen bekanntlich, um ihre 459.
Temperatur um gleichviel zu erhöhen, nicht gleich grosse Wärmemengen auf und geben umgekehrt, um ihre Temperatur um eine gleiche Anzahl von Graden zu erniedrigen, nicht gleiche Wärmemengen ab. Man bezeichnet diejenigen relativen Wärmemengen, die für verschiedene Körper nöthig sind, um eine gleiche Temperaturerhöhung hervorzubringen, als **specifische Wärme**.

Man vergleicht dabei gewöhnlich gleiche **Gewichtsmengen** der verschiedenen Körper und man bezeichnet mit specifischer Wärme diejenigen Wärmemengen, welche nöthig sind, um gleiche Gewichtsmengen verschiedener Körper um 1° Cels. zu erwärmen. Man drückt dabei meistens die specifischen Wärmen durch Zahlen aus, welche angeben, wieviel mal grösser die zur Erwärmung eines bestimmten Körpers, um 1° Cels. verwendete Wärmemenge ist als diejenige, die dasselbe Gewicht Wasser um 1° Cels. erwärmt. Man drückt also die specifischen Wärmen durch Zahlen aus, für welche die specifische Wärme des Wassers = 1 angenommen wird.

Die Anzahl derjenigen Körper, deren specifische Wärmen durch den 460.
Versuch festgestellt sind, ist noch verhältnissmässig gering; ganz besonders sind organische Verbindungen in Bezug auf specifische Wärme noch sehr wenig untersucht. — Die Resultate der bis jetzt ausgeführten Experimentaluntersuchungen deuten mit Sicherheit darauf hin, dass gesetzmässige Beziehungen zwischen der specifischen Wärme der Körper und

*) Annalen der Chem. u. Pharm. XXXVI. 1.

ihrer chemischen Zusammensetzung, namentlich ihrem Moleculargewicht stattfindet. Die diesen Beziehungen zu Grunde liegenden Gesetze sind aber noch nicht mit Sicherheit ermittelt.

461. Bei den Elementen steht häufig die specifische Wärme im umgekehrten Verhältniss der Moleculargewichte. Diejenigen Mengen der verschiedenen Elemente, die eine gleichgrosse Anzahl von Molecülen enthalten, nehmen also, um ihre Temperatur um gleichviel Grade zu erhöhen, häufig gleichgrosse Wärmemengen auf. — Gesetz von Dulong und Petit. — Aber selbst für Elemente findet diese Beziehung nicht durchgehends statt; bei Verbindungen zeigt sie sich nur in verhältnissmässig wenig Fällen und dann innerhalb gewisser Gruppen von Verbindungen, die in chemischer Hinsicht analoge Körper einschliessen *).

Specifische Wärme gasförmiger Körper.

462. Die folgende Tabelle enthält die specifischen Wärmen der gasförmigen Körper so wie sie durch die Experimentaluntersuchungen von Regnault festgestellt sind **).

Der Inhalt der einzelnen Spalten der Tabelle ist durch die Ueberschriften und durch die nachfolgenden Bemerkungen verständlich.

Man vergleicht gewöhnlich die specifischen Wärmen gleicher Gewichtsmengen der verschiedenen Gase. Bisweilen die specifischen Wärmen gleicher Volume, also derjenigen Mengen der Gase, die eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten. Diese letzteren specifischen Wärmen werden bisweilen als relative Wärmen bezeichnet.

Die Zahlen, durch welche man die specifischen Wärmen gewöhnlich ausdrückt, beziehen sich auf diejenige eines gleichen Gewichts oder eines gleichen Volums von Wasser = 1. Für manche Betrachtungen ist es zweckmässiger, so wie dies in neuerer Zeit öfter vorgeschlagen wurde, die specifische Wärme eines gleichen Gewichtes oder eines gleichen Volums Wasserstoff als Einheit zu wählen.

*) Es ist hier nicht der Ort, auf diese ausschliesslich für unorganische Verbindungen nachgewiesenen Beziehungen und auf die vielen störenden Einflüsse, die das Studium dieser Beziehungen wesentlich erschweren, näher einzugehen. Man vgl. darüber: Buff, Kopp und Zamminer, Lehrbuch der physikalischen und theoretischen Chemie. S. 766 ff.

**) Den kohlenstoffhaltigen Gasen sind eine Anzahl unorganischer beigefügt, so dass die Tabelle alle Gase enthält, deren specifische Wärme bis jetzt bestimmt ist mit Ausnahme des Stickoxyds, des Stickoxyduls und der Chloride des Phosphors, Arsens, Siliciums, Zinns und Titans.

	1. Molecular-gewicht.	2. Spec. Wärme — Wasser = 1. für gleiches Volum	3. gleiches Gewicht.	4. Product aus: 1 . 3.	5. Spec. Wärme Wasserstoff = 1 für gleiches Volum.	6. gleiches Gewicht.	7. Quotient aus 2 und Molec. Gew.
Salzsäure	36.5	0.2302	0.1845	6.73	0.9771	0.0548	0.0458
Wasserstoff	2	0.2356	3.4046	6.81	1.0000	1.0000	1.0000
Stickstoff	28	0.2370	0.2440	6.83	1.0057	0.0717	0.0714
Kohlenoxyd	28	0.2399	0.2479	6.94	1.0182	0.0656	0.0714
Sauerstoff	32	0.2412	0.2182	6.98	1.0237	0.0641	0.0625
Schwefelwasserstoff	34	0.2886	0.2423	8.24	1.2250	0.0712	0.0588
Wasser	18	0.2950	0.4750	8.55	1.2521	0.1395	0.1111
Chlor	71	0.2962	0.1214	8.62	1.2572	0.0357	0.0282
Brom	160	0.2992	0.0552	8.83	1.2700	0.0162	0.0128
Ammoniak	17	0.2994	0.5080	8.64	1.2708	0.1492	0.1471
Sumpfgas	16	0.3277	0.5929	9.49	1.3909	0.1741	0.1250
Kohlensäure	44	0.3308	0.2164	9.52	1.4041	0.0636	0.0455
Elayl	28	0.3572	0.3694	10.34	1.5161	0.1085	1.0714
Schwefelkohlenstoff	76	0.4146	0.1575	11.97	1.7597	0.0463	0.0263
Chloräthyl	64.5	0.6117	0.2737	17.65	2.5965	0.0804	0.0310
Bromäthyl	109	0.6777	0.1816	19.79	2.8766	0.0533	0.0184
Alkohol	46	0.7171	0.4513	20.76	3.0437	0.1325	0.0434
Elaylchlorid	99	0.7911	0.2293	22.70	3.3580	0.0674	0.0202
Cyanäthyl	55	0.8293	0.4255	23.40	3.5201	0.1249	0.0364
Chloroform	119.5	0.8310	0.1568	18.74	3.5273	0.0461	0.0167
Aceton	58	0.8341	0.4125	23.92	3.5405	0.1212	0.0345
Benzol	78	1.0114	0.3754	29.28	4.2930	0.1101	0.0256
Essigäther	88	1.2184	0.4008	35.27	5.1717	0.1177	0.0227
Aether	74	1.2296	0.4810	35.59	5.2190	0.1413	0.0270
Schwefeläthyl	90	1.2568	0.4005	36.05	5.3347	0.1176	0.0222
Terpentinöl	136	2.3776	0.5061	68.83	10.0910	0.1487	0.0147

463. Die Tabelle zeigt deutlich, dass die specifischen Wärmen der verschiedenen Gase nicht gleich gross sind, weder wenn man auf gleiches Gewicht bezieht (Spec. Wärme, Spalte 3 und 6), noch wenn man auf gleiche Volume bezieht (Relative Wärme, Spalte 2 und 5). — Sie zeigt ebenso, dass die specifischen Wärmen nicht in einfacher Beziehung stehen zu den Moleculargewichten. Wären, wie dies das Gesetz von Dulong und Petit *) annimmt, die specifischen Wärmen gleich für die Mengen, die eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, so müsste das Product aus dem Moleculargewicht in die specifische Wärme für alle Gase gleich sein oder es müssten, da bei Gasen eine gleich grosse Anzahl von Molecülen gleichen Räumen entspricht, die relativen Wärmen (specifische Wärme für gleiche Volume) gleich sein. — Die Tabelle zeigt, dass dies nicht oder nur ausnahmsweise der Fall ist.

Statt die specifischen Wärmen auszudrücken durch Zahlen, für welche die specifische Wärme des Wassers als 1 angenommen ist, kann man — und es ist dies für manche Betrachtungen zweckmässiger — die specifische Wärme des Wasserstoffs als Einheit nehmen. Die Spalte 6 enthält die specifischen Wärmen gleicher Gewichte bezogen auf die des Wasserstoffs = 1; die Spalte 5 die specifischen Wärmen gleicher Volume (relative Wärmen), bezogen auf die des Wasserstoffes = 1. Wäre das Gesetz von Dulong und Petit auf alle Gase anwendbar, so müssten die Zahlen der Spalte 5 (die relativen Wärmen) alle gleich gross, alle = 1 sein und man müsste die specifischen Wärmen (Spalte 6) erhalten, wenn man mit den Moleculargewichten in 2 dividirt; die Spalte 7 zeigt, dass dieser Quotient meist von den specifischen Wärmen (Spalte 7) stark abweicht.

464. Eine einfache Betrachtung zeigt indessen, dass so allgemeine Regelmässigkeiten nicht wohl stattfinden können und dass überhaupt auch nur einigermassen einfache Beziehungen zwischen specifischer Wärme und Moleculargewicht nicht wohl zu erwarten sind. Bei diesen Betrachtungen wird unter specifischer Wärme stets die specifische Wärme derjenigen Volume verstanden, die eine gleich grosse Anzahl von Molecülen enthalten, also bei gasförmigen Körpern die specifische Wärme gleicher Volume.

Die specifische Wärme ist die Gesammtwärmemenge, die der Volumeinheit eines Gases zugeführt werden muss, um die Temperatur um 1° zu erhöhen. Von dieser Gesammtwärmemenge wird aber nur ein Theil verwendet, um diejenige Bewegung der Molecüle (etwa die geradlinig fortschreitende), die sich als Temperatur äussert, zu vergrössern; also um eine bestimmte Temperaturerhöhung hervorzubringen. Dieser Theil der verwendeten Wärmemenge ist aller Wahrscheinlichkeit nach für alle Gase gleich gross und völlig unabhängig vom Moleculargewicht. Gleichzeitig wird ein anderer Theil der zugeführten Gesammtwärmemenge von den Molecülen gewissermassen verschluckt, er leistet Arbeit innerhalb der Molecüle, aber diese kommt nicht als Temperaturerhöhung zur Wirkung. Dass dies der Fall ist, beweist schon der Umstand, dass die specifischen Wärmen für verschiedene Gase verschieden sind; aber es ergibt sich ausserdem aus der Betrachtung. Zunächst zeigt eine mechanische Betrachtung, dass neben der fortschreitenden Bewegung der Molecüle noch eine rotirende stattfinden muss, die sich mit der Vermehrung der fortschreitenden ebenfalls vergrössert; so dass also, um diese Arbeit zu

*) Dieses Gesetz bezieht sich eigentlich nur auf die specifische Wärme der Elemente vgl. §. 461.

verrichten, ein gewisser, wenn auch geringer Theil der zugeführten Gesammtwärmemenge verwendet wird. — Man muss aber ausserdem noch eine (etwa schwingende) Bewegung der Atome im Molecül annehmen, die ebenfalls durch die Wärmezufuhr vergrössert wird und so einen, wie es scheint, bei vielen Körpern beträchtlichen Antheil der zugeführten Wärmemenge verzehrt. Zur Annahme einer solchen Bewegung der Atome im Molecül und ihrer Vergrösserung durch Wärmezufuhr führt unter anderem auch die Thatsache, dass durch Temperaturerhöhung chemische Metamorphosen eingeleitet werden. Indem nämlich die Schwingungen der Atome im Molecül durch Wärmezufuhr fortwährend grösser werden, überschreiten sie endlich die Grenze der chemischen Anziehung der Atome; das Molecül befindet sich im Zustand chemischer Zersetzung; seine Atome treten mit Atomen, die einem andern Molecül angehört hatten, zu neuen Molecülen zusammen, in welchen sich die Atome wieder in gegenseitig abhängiger Bewegung befinden; dabei entstehen natürlich immer Molecüle, innerhalb welcher die Schwingungen der Atome die Grenze ihrer chemischen Anziehung nicht überschreiten, d. h. es entstehen Körper, die in den gegebenen Temperaturbedingungen beständig sind *).

Würde alle zugeführte Wärme nur zur Beschleunigung derjenigen Molecularbewegung verwendet, die sich als Temperatur äussert, so müssten für alle Gase gleiche Wärmemengen gleichen Effect hervorbringen, die specifischen Wärmen müssten also gleich gross und ausserdem verhältnissmässig klein sein.

Würde umgekehrt die Gesammtmenge der zugeführten Wärme zur Vermehrung der im Molecül stattfindenden Bewegungen verwendet, so würden die Körper beliebig viel Wärme verschlucken können, ohne ihre Temperatur zu erhöhen.

Da aber die zugeführte Wärme gleichzeitig zu verschiedenen Zwecken verwendet wird, so ist es einleuchtend, dass dieselbe Wärmemenge, bei verschiedenen Gasen nur dann dieselbe Temperaturerhöhung hervorbringen kann, wenn der

*) Man vergleiche die §. 234 gegebene Vorstellung über den Vorgang bei chemischen Metamorphosen, die von den Bewegungen der Atome absieht und, was für chemische Zwecke vorerst genügend ist, diesen Vorgang statisch auffasst.

Es ist eine nothwendige Folge der diesen Betrachtungen zu Grunde liegenden Vorstellung, dass die bei solchen Metamorphosen innerhalb der neu entstehenden Molecüle thätige Wärme kleiner ist, als der im Moment der Zersetzung innerhalb der vorhandenen Molecüle thätige Wärmevorrath. Bei allen solchen Metamorphosen muss also Wärme frei werden, d. h. es muss Wärme, die vorher die Atome innerhalb der Molecüle in Bewegung setzte, auf die Bewegungen der Molecüle selbst beschleunigend einwirken.

Würde eine solche Metamorphose durch die ganze Gasmasse momentan eintreten, so würde in diesem Moment die Gesammtmenge der im Gas vorhandenen Wärme als freie Wärme zur Wirkung kommen, d. h. der Gesammtwärmevorrath würde als Tension und gleichzeitig als Temperaturerhöhung messbar werden. Im Moment nach der Zersetzung wird ein grosser Theil der Gesammtwärmemenge wieder auf Bewegung der Atome in den Molecülen verwendet, die Tension und die Temperatur also momentan wieder vermindert. Bei Explosion von Gasgemengen wird dies annähernd erreicht und ihre Wirkung ist daher um so grösser, je mehr sich die Zersetzung einer ideal-momentanen (einer vollkommenen Explosion) nähert.

für die Bewegung innerhalb der Molecüle verwendete Antheil gleich gross ist. Die specifische Wärme kann also nur dann gleich oder annähernd gleich sein, wenn die zur Beschleunigung der Atombewegungen im Molecüle verwendete Wärmemenge gleich gross ist. Eine Gleichheit dieses gewissermassen chemisch wirkenden Wärmeantheils ist nun wahrscheinlich: bei chemisch ähnlichen Körpern, das heisst bei solchen, deren Molecüle gleiche atomistische Zusammensetzung zeigen. Unter der leider noch sehr geringen Anzahl von Körpern, deren specifische Wärme durch den Versuch festgestellt ist, sind einige, die dieser Ansicht als Stütze dienen können. So sind z. B. die specifischen Wärmen annähernd gleich für: Wasser und Schwefelwasserstoff, für Aether und Schwefeläthyl, für Chloräthyl und Bromäthyl, für Chlor und Brom. — Für diese Körper ist also das Gesetz von Dulong und Petit gültig; und die eben gegebene Vorstellung drückt, wenn anders die ihr zu Grunde liegende Vorstellung über die Natur der Wärme richtig ist, die Bedingungen aus, unter welchen dieses Gesetz überhaupt stattfinden kann.

465. Es mag jetzt schon beigefügt werden, dass dies nicht nur für gasförmige, sondern auch für flüssige und feste Körper die Bedingungen sind, unter welchen das Dulong-Petit'sche Gesetz richtig ist. Nur darf man dann nicht die specifischen Wärmen gleicher Volume vergleichen, man muss vielmehr die specifischen Molecularwärmen, das heisst die specifischen Wärmen derjenigen relativen Volume vergleichen, die eine gleich grosse Anzahl von Molecülen enthalten, also etwa die Producte aus den Moleculargewichten in die specifischen Wärmen gleicher Gewichte.

466. **Nach den im Vorhergehenden gegebenen Betrachtungen ist es klar, dass die verschiedenen Versuche, gesetzmässige Beziehungen zwischen der specifischen Wärme und der atomistischen Zusammensetzung aufzufinden, selbst für gasförmige Körper zu keinem Resultat führen konnten.**

Die von Boedeker*) auf solche Versuche begründete Regel zur Berechnung der specifischen Wärme gasförmiger Körper aus ihrer Molecularformel und zur Ableitung der Molecularformel aus der specifischen Wärme kann desshalb, sammt der von H. Schiff**) vorgeschlagenen Modification hier übergangen werden. Um so mehr da die nach beiden Regeln berechneten specifischen Wärmen, selbst für manche der genau untersuchten Substanzen nur wenig mit den durch den Versuch festgestellten übereinstimmen und da beide Regeln auf völlig willkürliche Grundlagen basirt sind.

Specifische Wärme flüssiger Körper.

467. **Die specifischen Wärmen flüssiger organischer Verbindungen sind noch wenig Gegenstand der Untersuchungen gewesen.**

Die folgende Tabelle enthält die specifischen Wärmen der bis jetzt untersuchten Verbindungen; zum grössten Theil nach Bestimmungen von Kopp.

*) vgl. Liebig's Jahresbericht 1857. II. 47.
**) Liebig's Jahresbericht 1857. II. 48.

	Molecular-gewicht.	Spec. Wärme gleicher Gewichte.	Product.
Wasser	18	1.000	18.00
Holzgeist	32	0.645	20.64
Ameisensäure	46	0.536	24.65
Alkohol	46	0.615	28.29
Essigsäure	60	0.509	30.54
Aceton	58	0.530	30.74
Benzol	78	0.450	35.10
Aether	74	0.467 *)	37.22
Essigsäure-Methyläther	74	0.507	37.52
Ameisensäure-Aethyläther	74	0.513	37.96
Senföl	99	0.432	42.77
Essigsäure-Aethyläther	88	0.496	43.65
Buttersäure	88	0.503	44.26
Amylalkohol	88	0.564	49.63
Buttersäure-Methyläther	102	0.487	49.67
Baldriansäure-Methyläther	116	0.491	56.96
Terpentinöl	136	0.467 *)	63.51
Oxalsäure-Aethyläther	146	0.457 **)	66.72
Aethal	242	0.506 *)	122.45

Eine Vergleichung der Producte, die man durch Multiplication der specifischen Wärmen mit den Moleculargewichten erhält und die nichts anderes ausdrücken als die specifischen Wärmen derjenigen relativen Mengen der verschiedenen Flüssigkeiten, die eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, zeigt, dass die specifischen Wärmen der Molecüle (d. h. einer gleich grossen Anzahl von Molecülen) im Allgemeinen mit dem Moleculargewicht wachsen ***), wenn auch in weniger rasch zunehmendem Verhältniss. Man sieht ferner, dass die specifischen Wärmen der Molecüle annähernd gleich sind für metamere Körper und bisweilen

*) Bestimmungen von Favre und Silbermann.

**) Bestimmt von Andrews.

***) Für gasförmige Körper ist dies nicht der Fall. vgl. Seite 273.

auch für Körper die, ohne metamer zu sein, gleiches Moleculargewicht besitzen.

Die Zahl der untersuchten Substanzen, unter welchen zudem noch verhältnissmässig viel chemisch ähnliche Körper sind, ist zu gering, um weitere Schlüsse zu gestatten.

Specifische Wärme fester Körper.

468. Ueber die specifischen Wärmen fester organischer Verbindungen liegen bis jetzt keine Experimentaluntersuchungen vor *).

Ausdehnung durch Wärme.

469. Die Versuche, welche bis jetzt über die Ausdehnung kohlenstoffhaltiger Gase angestellt worden sind, haben gezeigt, dass sich diese organischen Gase im Allgemeinen ebenso verhalten, wie die unorganischen. Wie für diese, so ist auch bei den organischen Gasen, wenigstens innerhalb der Temperaturgrenzen, für welche Beobachtungen vorliegen, die Ausdehnung proportional der Temperaturerhöhung. Der Ausdehnungscoefficient ist also für alle Temperaturen derselbe; und man erhält mithin das Volum (V), welches die Volumeinheit eines Gases bei t^0 einnimmt, aus der Formel:

$$V = 1 + a \,.\, t^0$$

worin a den aus den Versuchen herzuleitenden Ausdehnungscoefficienten bedeutet.

Aus den Versuchen von Regnault leiten sich die folgenden Ausdehnungscoefficienten ab.

	Bei constantem Volum.	Bei constantem Druck.
Wasserstoff	0.3667	0.3661
Luft	0.3665	0.3670
Stickstoff	0.3668	—
Stickoxydul	0.3678	0.3719
Schweflige Säure	0.3845	0.3903
Kohlenoxyd	0.3667	0.3669
Kohlensäure	0.3688	0.3710
Cyangas	0.3829	0.3877.

Man sieht daraus, dass die Ausdehnungscoefficienten der permanenten Gase fast vollständig gleich sind, dass dagegen diejenigen Gase, welche durch Druck oder Kälte am leichtesten verdichtet werden, eine stärkere Ausdehnung zeigen. Es scheint sehr wahrscheinlich, dass diese Verschiedenheit daher rührt, dass bei allen Versuchen die innere Wand der Gefässe eine gewisse Gasmenge an ihrer

*) In Betreff der specifischen Wärmen unorganischer Verbindungen vgl. §. 461.

Oberfläche verdichtet, die um so grösser ist, je leichter das Gas in den tropfbarflüssigen Zustand übergeführt werden kann und je mehr die Versuchstemperatur sich der Temperatur nähert, bei welcher dieser Uebergang stattfindet.

Die Ausdehnung der Dämpfe, d. h. derjenigen Körper im Gaszustand, die bei gewöhnlicher Temperatur tropfbarflüssig oder fest sind, ist noch nicht Gegenstand ausführlicher Experimentaluntersuchungen gewesen. Es ist höchst wahrscheinlich, dass sich die Dämpfe, wenigstens bei Temperaturen, die hinlänglich weit vom Siedpunkt abstehen, genau so verhalten wie die Gase. Dies ergibt sich schon daraus, dass die Dämpfe, wenn erst eine bestimmte und hinlänglich weit vom Siedpunkt abstehende Temperatur erreicht ist, ein constantes specifisches Gewicht zeigen (§. 83). 470.

Dieses einfache Verhalten, welches die Gase in Bezug auf Ausdehnung durch Wärme zeigen, ist von grosser Wichtigkeit für die gasometrische Analyse (§. 42); es gestattet die Beobachtungen bei beliebigen Temperaturen auszuführen und die bei den verschiedenen Temperaturen direct gemessenen Gasvolumina, nach der Messung, auf eine und dieselbe Temperatur zu reduciren. 471.

Ebenso erleichtert die gleichmässige Ausdehnung der Dämpfe wesentlich die Bestimmung der Dampfdichten und die Vergleichung der specifischen Gewichte verschiedener Dämpfe. Man kann die Bestimmung der Dampfdichte bei beliebigen, wenn nur hinlänglich hohen Temperaturen (§ 82) ausführen und dann entweder mit dem gleichgrossen und auf die Temperatur des Dampfes reducirten Luftvolumen vergleichen oder man kann umgekehrt das Volum des Dampfes auf Normaltemperatur reduciren und mit Luft von derselben Temperatur vergleichen.

Bei allen diesen Reductionen macht man gewöhnlich die, mit den Versuchen annähernd, wenn auch nicht vollständig übereinstimmende Annahme, alle Gase und Dämpfe besässen denselben Ausdehnungscoefficient (0,00366).

Es ist einleuchtend, dass bei allen Betrachtungen über die specifischen Gewichte gasförmiger Körper (§§ 396 ff.) die relativen Gewichte gemeint sind, welche gleiche Volume der verschiedenen Gase bei derselben Temperatur besitzen. Wenn, wie man dies bei Betrachtung und Berechnung annimmt, alle Gase sich gleichmässig ausdehnen und wenn diese Ausdehnung nach demselben Coefficienten erfolgt, so sind natürlich die specifischen Gewichte bei allen Temperaturen dieselben; aber man darf nicht aus dem Auge verlieren, dass die specifischen Gewichte die Verhältnisse sind, welche zwischen den absoluten Gewichten gleicher Volume bei derselben Temperatur und demselben Druck stattfinden.

Für Flüssigkeiten und namentlich für flüssige organische Verbindungen ist die Ausdehnung durch Wärme vielfach durch Experimente bestimmt worden *), aber es ist bis jetzt nicht möglich gewesen, irgend ein Gesetz oder irgend welche Beziehungen zu anderen Eigenschaften aufzufinden. 472.

Man kann die durch den Versuch für verschiedene Temperaturen gefundenen Volumina einer Flüssigkeit durch empirische Interpolationsformeln ausdrücken. Solche Formeln fassen die Resultate der Versuche in einem kurzen Ausdruck zusammen; und man kann aus ihnen für alle Temperaturen, welche innerhalb der

*) Vgl. besonders: H. Kopp. Ann. Chem. Pharm. XCIV. 257; XCV. 307; XCVIII. 367; Lieb. Jahresber. 1855. S. 33; 1856. S. 50.

Grenzen liegen, für welche die Versuche angestellt sind, das zugehörige Volum herleiten; aber sie sind streng genommen nur innerhalb dieser Grenzen gültig. Sind die Bestimmungen bis zur Temperaturen, die dem Siedpunkt nahe liegen, ausgeführt worden, so kann man, ohne allzugrossen Fehler, die Formel über die Versuchsgrenzen hinaus, also zur Berechnung des Volums einer Flüssigkeit bei ihrem Siedpunkt anwenden. Man kann also für alle Flüssigkeiten, für welche die Ausdehnung bis zu hinlänglich hohen Temperaturen bestimmt wurde, das Volum und folglich das specifische Gewicht beim Siedpunkt herleiten und dieses dann zur Ableitung des specifischen Volums benutzen. (§. 435.)

473. Der Sinn der Formeln, durch welche man die Ausdehnung der Flüssigkeiten durch Wärme ausdrückt, ist leicht verständlich.

Wäre für die Flüssigkeiten, so wie dies bei den Gasen der Fall ist, die Ausdehnung durch die Wärme gleichmässig, d. h., wäre die Volumvergrösserung der Temperaturerhöhung proportional, so würde das Volum bei irgend einer Temperatur ausgedrückt durch die Formel:

$$V = 1 + a \cdot t$$

So wird z. B. die Ausdehnung des Quecksilbers innerhalb der Grenzen $0^0 - 100^0$ annähernd ausgedrückt durch die Formel:

$$V = 1 + 0{,}00018153 \cdot t.$$

Da aber in den meisten Fällen die Volumvergrösserung der Temperaturerhöhung nicht proportional ist, da vielmehr die Ausdehnung mit der Temperatur wächst, so muss man noch ein weiteres Glied der Reihe berücksichtigen. Man findet das Volum (V) bei t^0 aus:

$$V = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$$

wo a und b aus den Versuchen abzuleitende Coefficienten sind.

So wird z. B. die Ausdehnung des Quecksilbers zwischen 0^0 und 350^0 ausgedrückt durch die Formel:

$$V = 1 + 0{,}000179007 \cdot t + 0{,}0000000252316\ t^2.$$

In den meisten Fällen übt auch die dritte Potenz von t noch einen bemerkbaren Einfluss aus und muss in die Formel aufgenommen werden *). Man hat:

$$V = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2 + c \cdot t^3.$$

So werden z. B. die für den Amylalkohol zwischen 0^0 und $123^0{,}7$ beobachteten Volumina ausgedrückt durch die Formel:

$$V = 1 + 0{,}0009724\ t + 0{,}00000085651\ t^2 + 0{,}000000020218\ t^3.$$

Ebenso gestattet die Formel:

$$V = 1 + 0{,}00105703\ t + 0{,}00000018323\ t^2 + 0{,}0000000096435\ t^3$$

das Volum der Essigsäure für alle Temperaturen herzuleiten, die innerhalb der Grenzen liegen, für welche die Volume durch Versuche bestimmt sind ($17{,}^07$—$109{,}^06$).

*) Die durch Temperaturerhöhung veranlassten Volumzunahmen organischer Flüssigkeiten können also nicht durch eine grade Linie ($V = 1 + a \cdot t$); ebenso wenig durch eine Curve zweiten Grades ($V = 1 + a \cdot t + b \cdot t^2$) ausgedrückt werden; sie werden aber hinlänglich genau durch eine Curve dritten Grades wiedergegeben.

Setzt man in die Formel des Amylalkohols $t = 131^0,6$ (Siedpunkt) und in die der Essigsäure $t = 117^0,3$; so erhält man das Volum, welches diejenige Menge der betreffenden Substanz, die bei 0^0 die Volumeinheit erfüllt, beim Siedpunkt einnimmt. Aus dem so gefundenen Volum der Flüssigkeit beim Siedpunkt und dem bei irgend einer Temperatur bestimmten specifischen Gewicht berechnet sich dann leicht das specifische Gewicht der Flüssigkeit beim Siedpunkt. Der Quotient aus diesem specifischen Gewicht in das Moleculargewicht gibt das specifische Volum. (§. 435.)

Für feste Körper liegen noch verhältnissmässig wenig Experimentalbestimmungen vor; organische Körper namentlich sind noch so gut wie nicht untersucht. Für diese wenigen hat man gefunden *), dass, wie bei den unorganischen, die Ausdehnung mit steigender Temperatur und ganz besonders in der Nähe des Schmelzpunktes zunimmt, abgesehen von der jähen Volumvergrösserung, welche die meisten Körper im Moment des Uebergangs in den flüssigen Zustand erfahren. 474.

Physikalische Erscheinungen bei Veränderung des Aggregatzustandes.

Der Uebergang der Körper von einem Aggregatzustand in den andern erfolgt bekanntlich, bei sonst gleichen Bedingungen, bei für die verschiedenen Körper verschiedenen, für jede Substanz aber gleichen Temperaturen. Siedpunkt; Schmelzpunkt. (§§. 84, 87.) Der Druck, unter welchem sich die Substanz befindet, übt sowohl auf Siedetemperatur als auf Schmelzpunkt einen beträchtlichen Einfluss aus. 475.

Wenn durch Wärmezufuhr ein fester Körper in den flüssigen Zustand, oder eine Flüssigkeit in Dampf übergeführt wird, so bleibt während der ganzen Dauer der Aenderung des Aggregatzustandes die Temperatur constant.

Die zugeführte Wärme wird nicht als Temperaturerhöhung messbar, sie wird zur Veränderung der Molecularbeschaffenheit, gewissermassen zur Ueberwindung eines Widerstandes, verwendet. (Latente Wärme; Schmelzwärme, Verdampfungswärme.)

Die Siedepunkte organischer Flüssigkeiten stehen in vielen Fällen, namentlich wenn man nur chemisch ähnliche Körper mit einander vergleicht, in einfacher Beziehung zur chemischen Zusammensetzung. Derselben Zusammensetzungsdifferenz entspricht häufig dieselbe Differenz der Siedpunkte. 476.

*) H. Kopp. Ann. Chem. Pharm. XCIII. 129. Lieb. Jahresb. 1855. S. 39.

H. Kopp *) machte zuerst (1842) darauf aufmerksam, dass die Siedpunkte einer Anzahl analoger Verbindungen in einfacher Beziehung stehen. Er zeigte, dass:

1) der Siedpunkt einer Aethylverbindung um 18⁰ höher liegt, als der der entsprechenden Methylverbindung; dass ferner:

2) der Siedpunkt eines Säurehydrats um 45⁰ höher liegt, als der der entsprechenden Aethylverbindung und um 63⁰ höher als der der Methylverbindung.

Schiel **) dehnte (1842) diese Betrachtung zuerst auf Reihen aus, indem er zeigte, dass innerhalb der ersten von ihm gegebenen homologen Reihe (§. 142) für die Zusammensetzungsdifferenz C_2H_2 eine Siedepunktsdifferenz von 18⁰ statthabe.

Kopp ***) stellte dann (1844) die Siedepunkte einer grossen Anzahl organischer Substanzen zusammen und wies nach, dass bei der Mehrzahl der damals untersuchten Substanzen die von ihm aufgefundene Siedepunktsregelmässigkeit statthabe; dass sehr häufig bei analogen Substanzen der Zusammensetzungsdifferenz $\pm$ n.C_2H_2 eine Differenz von $\pm$ n.19⁰ im Siedepunkt entspreche.

Da sich die Beispiele zu dieser Regelmässigkeit stets mehrten, so waren die meisten Chemiker geneigt, sie für ein allgemein gültiges Gesetz zu halten. Indessen mehrten sich auch fortwährend die Ausnahmen und eine Vergleichung der zahlreichen Siedepunktsbestimmungen, die in den letzten Jahren (zum grossen Theil nach genaueren Methoden §§. 85. 86.) ausgeführt wurden, führten Kopp †) 1855 zu dem Schluss:

Bei homologen Verbindungen zeigt sich im Allgemeinen die Siedepunktsdifferenz der Zusammensetzungsdifferenz proportional.

In sehr vielen homologen Reihen entspricht der Zusammensetzungsdifferenz ΘH_2 die Siedepunktsdifferenz 19⁰. — In andern homologen Reihen dagegen ist die Siedepunktsdifferenz bestimmt grösser; in noch andern bestimmt kleiner.

In neuester Zeit hat man sogar homologe Substanzen aufgefunden, bei welchen der Siedpunkt mit dem Wachsen der Formel um n.ΘH_2 nicht steigt, sondern vielmehr sinkt. (S. 285.)

477. Im Nachfolgenden sind als Beispiele die Siedpunkte einiger Reihen homologer Substanzen zusammengestellt.

Aus den von Kopp 1844 gegebenen Regeln:

1) die homologen Alkohole $\Theta_nH_{2n}\Theta$ zeigen die Siedepunktsdifferenz n.19⁰;

2) der Siedepunkt einer Säure $\Theta_nH_{2n}\Theta_2$ liegt um 40⁰ höher als der des entsprechenden Alkohols $\Theta_nH_{2n+2}\Theta$;

3) Eine Aetherart $\Theta_nH_{2n}\Theta_2$ siedet um 82⁰ niedriger als die isomere Säure $\Theta_nH_{2n}\Theta_2$;

berechnen sich, wenn man von dem Siedpunkt des Weingeistes = 78⁰ ausgeht, die folgenden theoretischen Siedpunkte:

*) Ann. Chem. Pharm. XLI. 86.

**) ibid. XLIII. 107.

***) ibid. L. 128.

†) ibid. XCVI. 2. (enthält auch historische Notizen). — Neuere Abhandlungen Kopp's über Siedepunkte: Ann. Chem. Pharm. XCVI. 330. XCVIII. 267; 367.

Alkohole.	Theor. Siedpunkt.	Säuren.	Theor. Siedpunkt.	Aetherarten.	Theor. Siedpunkt.
$\mathrm{C\,H_4\,\Theta}$	59°	$\mathrm{C\,H_2\,\Theta_2}$	99°	—	
$\mathrm{C_2H_6\,\Theta}$	78°	$\mathrm{C_2H_4\,\Theta_2}$	118°	$\mathrm{C_2H_4\,\Theta_2}$	36°
$\mathrm{C_3H_8\,\Theta}$	97°	$\mathrm{C_3H_6\,\Theta_2}$	137°	$\mathrm{C_3H_6\,\Theta_2}$	55°
$\mathrm{C_4H_{10}\Theta}$	116°	$\mathrm{C_4H_8\,\Theta_2}$	156°	$\mathrm{C_4H_8\,\Theta_2}$	74°
$\mathrm{C_5H_{12}\Theta}$	135°	$\mathrm{C_5H_{10}\Theta_2}$	175°	$\mathrm{C_5H_{10}\Theta_2}$	93°
$\mathrm{C_6H_{14}\Theta}$	154°	$\mathrm{C_6H_{12}\Theta_2}$	194°	$\mathrm{C_6H_{12}\Theta_2}$	112°
$\mathrm{C_7H_{16}\Theta}$	173°	$\mathrm{C_7H_{14}\Theta_2}$	213°	$\mathrm{C_7H_{14}\Theta_2}$	131°
$\mathrm{C_8H_{18}\Theta}$	192°	$\mathrm{C_8H_{16}\Theta_2}$	232°	$\mathrm{C_8H_{16}\Theta_2}$	150°
$\mathrm{C_9H_{20}\Theta}$	211°	$\mathrm{C_9H_{18}\Theta_2}$	251°	$\mathrm{C_9H_{18}\Theta_2}$	169°

Die folgende Tabelle gestattet die durch Beobachtung gefundenen Siedpunkte mit den theoretischen Siedpunkten zu vergleichen.

S i e d p u n k t e

von

	Alkohol.		Säure.		Aetherart mit Methyl	Aetherart mit Aethyl	Aetherart mit Propyl	Aetherart mit Butyl	Aetherart mit Amyl
C	Methyl	60°	Ameisens.	100°	33°	55°		gegen 100°	114°
$\mathrm{C_2}$	Aethyl	78°	Essigsäure	117°	56°	74°	90°	114°	133°
$\mathrm{C_3}$	Propyl	96°	Propionsäure	141°		96°			155°
$\mathrm{C_4}$	Butyl	109°	Buttersäure	156°	95°	114°	130°		173°
$\mathrm{C_5}$	Amyl	132°	Baldrians.	175°	115°	133°			188°
$\mathrm{C_6}$	Caproyl	148°—154°	Capronsäure	198°		162°			211°
$\mathrm{C_7}$			Oenanthyls.	212°					
$\mathrm{C_8}$	Capryl		Caprylsäure	236°					
$\mathrm{C_9}$			Pelargons.	260°		216°			

Die Vergleichung zeigt, dass die beobachteten Siedepunkte annähernd mit den theoretischen übereinstimmen; dass also innerhalb der homologen Reihe: Alkohole $\mathrm{C_nH_{2n}+_2\Theta}$, innerhalb der Reihe: Säuren $= \mathrm{C_nH_{2n}\Theta_2}$ und ebenso für die Aether dieser Säuren und Alkohole die Differenz = 19° statthat. Daraus ergibt sich natürlich: dass die Differenz des Siedepunkts einer Säure von dem des Alkohols von gleichviel Kohlenstoff stets dieselbe und dass ebenso die Differenz des Siedepunkts einer Aetherart vom Siedpunkt der isomeren Säure immer dieselbe ist. (§. 477. Nr. 3.)

Man sieht ferner, dass die isomeren Aetherarten gleiche Siedpunkte besitzen. Da aber dieselben Aether andere Siedpunkte zeigen wie die ihnen isomeren Säuren,

so kann man nicht allgemein allen isomeren Verbindungen gleiche Siedpunkte zuschreiben, man muss vielmehr die Einschränkung machen: isomere Verbindungen von völlig analoger Constitution zeigen gleiche Siedpunkte, isomere Verbindungen von nicht völlig analoger rationeller Formel dagegen verschiedene Siedpunkte.

Aehnliche Beziehungen der Siedpunkte, wie die oben erwähnten zeigen sich noch in mehren Fällen; z. B.: bei Benzylalkohol, Benzoesäure und den Aethern der Benzoesäure; bei Zimmtsäure und ihren Aethern; unter anderen auch bei den Aethern der Salpetersäure:

	Siedpunkt berechnet.	Siedpunkt beobachtet.
Salpeters. Methyl	66°	66°
Salpeters. Aethyl	85°	85°
— —		
Salpeters. Butyl	123°	gegen 130°
Salpeters. Amyl	142°	137—148°.

Ferner bei:

Acetylchlorid $= \Theta_2H_3\Theta Cl$ — 56°
Butyrylchlorid $= \Theta_4H_7\Theta Cl$ — 95°

Aethylenchlorid $= \Theta_2H_4Cl_2$ — 85°
Propylenchlorid $= \Theta_3H_6Cl_2$ — 104°
Butylenchlorid $= \Theta_4H_8Cl_2$ — 123°.

In vielen Fällen ist die Siedepunktsdifferenz für $n.\Theta H_2$ bestimmt grösser als n.19°; z. B.:

Benzol $= \Theta_6 H_6$ — 80°,8
Toluol $= \Theta_7 H_8$ — 103°,7
Xylol $= \Theta_8 H_{10}$ — 126°,2
Cumol $= \Theta_9 H_{12}$ — 148°,4
Cymol $= \Theta_{10}H_{14}$ — 170°,7
Differenz = 22°,5

Aethyl-Butyl $= \Theta_6 H_{14}$ — 62°
Methyl-Caproyl $= \Theta_7 H_{16}$ — 82°
Aethyl-Amyl $= \Theta_7 H_{16}$ — 88°
Butyl $= \Theta_8 H_{18}$ — 106°
Butyl-Amyl $= \Theta_9 H_{20}$ — 132°
Amyl $= \Theta_{10}H_{22}$ — 158°
Butyl-Caproyl $= \Theta_{10}H_{22}$ — 155°
Caproyl $= \Theta_{12}H_{26}$ — 202°
Differenz = 20° — 26°

Eine noch grössere Differenz findet sich für die Chloride, Bromide und Jodide der Alkoholradicale:

	Chloride.		Bromide.		Jodide.	
Methyl	ΘH_3 Cl	— 20°	ΘH_3 Br	13°	ΘH_3 J	44°
Aethyl	Θ_2H_5 Cl	+ 11°	Θ_2H_5 Br	41°	Θ_2H_5 J	71°
Butyl	Θ_4H_9 Cl	73°	Θ_4H_9 Br	89°	Θ_4H_4 J	121°
Amyl	Θ_5H_{11}Cl	102°	Θ_5H_{11}Br	119°	Θ_5H_{11}J	148°
Caproyl	Θ_8H_{17}Cl	175°	Θ_8H_{17}Br	190°	Θ_8H_{17}J	210°
	Differenz =24°—31°		24° — 30°		21° — 27°	

Ebenso ist die Differenz grösser als 19° für die Schwefelverbindungen der Alkoholradicale etc.

Eine entschieden kleinere Siedepunktsdifferenz als 19° findet sich dagegen bei den wasserfreien Säuren:

Wasserfreie Essigsäure	$= \Theta_4 H_6 \Theta_3$	— 138°
„ Propionsäure	$= \Theta_6 H_{10} \Theta_3$	— 165°
„ Buttersäure	$= \Theta_8 H_{14} \Theta_3$	— 190°
„ Baldriansäure	$= \Theta_{10} H_{18} \Theta_3$	— 215°
„ Caprylsäure	$= \Theta_{16} H_{30} \Theta_3$	— 290°
	Differenz	= 12°,5 für ΘH_2.

Ebenso findet sich eine kleinere Siedepunktsdifferenz bei den Aethern der Oxalsäure und der Bernsteinsäure und bei den Bromiden der zweiatomigen Kohlenwasserstoffradicale (deren Chloride die Differenz = 19° zeigen):

Aethylenbromid	$= \Theta_2 H_4 Br_2$	— 130°
Propylenbromid	$= \Theta_3 H_6 Br_2$	— 145°
Butylenbromid	$= \Theta_4 H_8 Br_2$	— 160°
	Differenz	= 15°.

Eine vollständige Abweichung endlich von allen Siedepunktsregelmässigkeiten zeigen die **zweiatomigen Alkohole** (Glycole); es siedet:

Glycol	$= \Theta_2 H_6 \Theta_2$	bei 195°
Propylglycol	$= \Theta_3 H_8 \Theta_2$	„ 192°
Amylglycol	$= \Theta_5 H_{12} \Theta_2$	„ 177°.

Die mitgetheilten Beispiele zeigen zur Genüge, dass der Satz: einer gleichen 478.
Zusammensetzungsdifferenz entspricht auch eine gleiche Differenz der Siedpunkte, keineswegs ein allgemein gültiges Gesetz ist. Wenigstens nicht, wenn man, wie dies seither geschah, die Siedpunkte für den gewöhnlichen mittleren Luftdruck vergleicht. Es ist möglich, dass sich ein allgemein gültiges Gesetz wird auffinden lassen, wenn man erst bei den Siedepunktsbestimmungen alle störenden Einflüsse ausschliessen und die Siedpunkte für wirklich correspondirende Bedingungen, namentlich bei correspondirendem Druck wird vergleichen können. Es ist nämlich klar, dass die Differenz der Siedpunkte zweier Substanzen nicht für jeden beliebigen Druck dieselbe sein kann. Wollte man annehmen, die Siedpunkte zweier Flüssigkeiten bei gewöhnlichem Luftdruck (S und S_1) zeigten dieselbe Differenz wie die Siedpunkte derselben Flüssigkeiten bei irgend anderem Druck (s und s_1);

$$S - S_1 = s - s_1$$

so würde auch

$$S - s = S_1 - s_1$$

sein, das heisst: die Siedpunkte beider Flüssigkeiten müssten sich für gleiche Aenderung des Druckes um genau gleichviel ändern, was keineswegs der Fall ist.

Man hat sich mehrfach bemüht, für die Abhängigkeit des Siedpunkts von 479.
der chemischen Zusammensetzung in ähnlicher Weise einen allgemeinen Ausdruck aufzufinden, wie dies für die specifischen Volume der Flüssigkeiten geschehen ist. (§. 442.) Man hat namentlich den Einfluss zu bestimmen gesucht, welchen das

Zu- oder Austreten eines bestimmten Elementes auf den Siedpunkt ausübe *). Alle diese Bestrebungen haben bis jetzt zu keinem genügenden Resultate geführt. Man ist im Stande gewesen, aus den Siedpunkten einzelner Gruppen von Verbindungen Regeln abzuleiten, deren Anwendung die Siedpunkte einer gewissen Anzahl anderer Körper in ziemlicher Uebereinstimmung mit den beobachteten Siedpunkten zu berechnen gestattet, die aber für eine grosse Anzahl anderer Körper von den Thatsachen völlig abweichende Resultate geben.

So können (nach Kopp) die Siedpunkte einer grossen Anzahl von Säuren, Aetherarten u. s. w. berechnet, d. h. aus dem Siedpunkt einer andern analogen Verbindung abgeleitet werden, wenn man annimmt, ein Mehrgehalt von n.Θ erhöhe, ein Mindergehalt von n.Θ erniedrige den Siedpunkt um n.29°; ein Mehrgehalt von n.H erniedrige, ein Mindergehalt von n.H erhöhe den Siedpunkt um n.5°.

Ebenso können, nach Gerhardt, die Siedpunkte der Kohlenwasserstoffe aus dem Siedpunkt eines andern Kohlenwasserstoffs (des Terpentinöls z. B. $= Θ_{10}H_{16}$ Siedp. 160°) hergeleitet werden, wenn man für $\pm$ Θ die Differenz $\pm$ 35°, für $\pm H_2$ die Siedpunktsdifferenz $\mp$ 15° annimmt.

480. Ueber die **Abhängigkeit des Siedpunkts vom Druck** liegen noch wenig Experimentaluntersuchungen vor. Man weiss, dass für alle Flüssigkeiten der Siedpunkt steigt mit wachsendem Druck und dass das Sieden im luftverdünnten Raum bei niedrigeren Temperaturen stattfindet als unter gewöhnlichem Luftdruck. Man weiss ferner, dass verschiedene Flüssigkeiten bei Temperaturen, die gleich weit von ihrem Siedpunkt abstehen, nicht gleiche Dampfspannungen zeigen, wie dies von Dalton angenommen wurde; dass also für verschiedene Flüssigkeiten für gleiche Zunahme des Drucks nicht gleiche Erhöhung des Siedpunktes stattfindet.

So sind z. B. die Dampfspannungen (in Millimetern Quecksilber) bei 24° über dem Siedpunkt:

Aether.	Alkohol.	Schwefelkohlenstoff.	Wasser.	Terpentinöl.
bei 60°	bei 102°	bei 71°	bei 124°	bei 181°
1730,3mm	1800mm	1597mm	1690,8mm	1258mm.

Die früher (§. 86) mitgetheilte Correctur des Siedepunkts auf Normalbarometerstand ist desshalb nur annähernd richtig und nur dann anwendbar, wenn der Druck nicht stark von dem mittleren Atmosphärendruck verschieden ist.

481. Die **Schmelzpunkte** analoger Substanzen scheinen eine ähnliche Abhängigkeit von der Zusammensetzung zu zeigen, wie die Siedpunkte. Wenigstens hat die von Dumas 1842 (vgl. §. 142) gegebene Regel, „dass für die Reihe der fetten Säuren die Schmelzbarkeit in dem Grade zunimmt, als man sich mehr der Ameisensäure nähert,“ sich bei neueren

*) Gerhardt. Schröder. Löwig. Kopp.

Versuchen bestätigt und man hat auch für andere Reihen homologer Körper gefunden, dass der Schmelzpunkt um so höher liegt, je reicher die Substanz an Kohlenstoff und Wasserstoff ist. — Es findet also wie bei den Siedepunkten, so auch bei den Schmelzpunkten eine gewisse Homologie statt; aber aus den wenigen Schmelzpunkten, die bis jetzt genauer bestimmt worden sind, haben sich noch keine allgemeinen Regelmässigkeiten ableiten lassen, sogar innerhalb derselben homologen Reihe entspricht derselben Zusammensetzungsdifferenz nicht immer dieselbe Differenz der Schmelzpunkte.

Nach Hanhart zeigen indess die entsprechenden Aether der Margarinsäure und der Stearinsäure unter einander dieselbe Schmelzpunktsdifferenz und diese Differenz ist ausserdem noch gleich mit der Differenz der Schmelzpunkte der Säurehydrate. Es ist nämlich der Schmelzpunkt:

	für Margarinsäure.	für Stearinsäure.	Differenz.
Säure	60°	70°	10°
Methyläther	27°,5	38°	10°,5
Aethyläther	22°	33°	11°
Amyläther	14°	25°	11°.

Auch auf den Schmelzpunkt übt der äussere Druck einen nicht unbedeutenden Einfluss aus. Bei höherem Druck erfolgt die Erstarrung einer geschmolzenen Substanz schon bei höherer Temperatur. 482.

So fand Bunsen:

für Wallrath.		für Paraffin.	
Druck in Atmosph.	Erstarrungsp.	Druck in Atm.	Erstarrungsp.
1	47°,7	1	46°,3
29	48°,3	85	48°,9
96	49°,7	100	49°,9.
141	50°,5		
156	50°,9		

Ebenso fand Hopkins:

Druck in Atmosph.	Schmelzpunkt von		
	Wallrath.	Wachs.	Stearin.
1	51°,5	64°,7	67°,2
520	60°,0	74°,7	68°,3
793	80°,2	80°,2	73°,8.

Volumveränderung beim Uebergang von einem Aggregatzustand in den andern.

Beim Uebergang von einem Aggregatzustand in den andern findet stets eine plötzliche Veränderung des Volums statt. 483.

Feste Körper erleiden in den meisten Fällen bei dem Uebergang aus dem starren in den flüssigen Zustand eine plötzliche Ausdehnung. Diese Ausdehnung ist bei den verschiedenen Körpern ungleich stark.

Sie ist z. B. für Wachs = 0,4 p. C.; für Stearinsäure = 11,0 p. C.

1 Vol. Wachs	bei 0° erfüllt fest bei 64°—1,161 Vol.;	flüssig bei	64°—1,166 Vol.
1 Vol. Stearinsäure	„ 0° „ „ „ 70°—1,079 „	„ „	70°—1,198 „

Von den freilich nur wenig zahlreichen organischen Substanzen, deren Volumveränderung beim Schmelzen bis jetzt ermittelt ist, zeigt keine (so wie dies bei dem Wasser der Fall ist) in festem Zustand ein grösseres Volum als in flüssigem; alle dehnen sich im Moment des Schmelzens aus.

484. **Flüssige Körper** dehnen sich im Moment des Uebergangs in den elastisch-flüssigen Zustand sehr bedeutend aus. Auch hier ist die Ausdehnung für die verschiedenen Körper sehr verschieden.

Directe Bestimmungen dieser Ausdehnung sind für organische Substanzen nicht ausgeführt. Für alle die Substanzen, deren specifisches Gewicht in flüssigem und gasförmigem Zustand bei der Temperatur des Siedepunkts bekannt oder aus andern Eigenschaften herleitbar ist (vgl. §§. 472, 473), lässt sich die Ausdehnung leicht berechnen. Man erhält den Ausdehnungsquotient, wenn man mit dem Gewicht eines Volumes Dampf beim Siedpunkt in das Gewicht eines gleichgrossen Volumes Flüssigkeit beim Siedpunkt dividirt; oder auch, wenn man das specifische Volum des Dampfes beim Siedpunkt dividirt durch das specifische Volum der Flüssigkeit beim Siedpunkt. Die so berechneten Ausdehnungsquotienten verschiedener Substanzen haben bis jetzt keine einfachen Beziehungen weder unter einander, noch mit dem Moleculargewicht etc. erkennen lassen; es ergibt sich nur, in Uebereinstimmung mit der Betrachtung, dass isomere Körper von gleichem Siedpunkt (z. B. die isomeren Aetherarten) eine gleich grosse Ausdehnung erfahren.

Latente Wärme.

485. Die **latente Schmelzwärme** ist überhaupt wenig, für organische Substanzen noch nicht untersucht worden.

Die **latente Dampfwärme** wurde mehrfach, namentlich von Favre und Silbermann und von Andrews experimentell bearbeitet. Person hat sich bemüht Regelmässigkeiten in den Dampfwärmen und Beziehungen zu andern Eigenschaften aufzufinden. Er glaubte namentlich (1843 und später), dass die latente Dampfwärme der Molecüle für Körper von gleichem Siedpunkt gleich sei und dass sie bei den übrigen Substanzen im Allgemeinen mit den Siedpunkten zunähme.

Die folgende Tabelle, in welcher die von den genannten Beobachtern für einige organische Verbindungen beobachteten Dampfwärmen zusammengestellt sind, zeigt in wie weit dies der Fall ist.

	Siedpunkt.	Latente Wärme für: Gewichtseinheit.	1 Volumen Dampf.	Moleculargewicht.
Aethyläther	34⁰	91,1	268,2	6734
Ameisens. Methyläther	36⁰	117,1	282,8	7020
Essigs. Methyläther	55⁰	110,2	303,6	8140
Ameisens. Aethyläther	55⁰	105,3	290,3	7770
Methylalkohol	59⁰	263,8	313,5	8441
Jodäthyl	71⁰	46,9	254,7	7332
Essigs. Aethyläther	74⁰	105,8	287,9	9310
Alkohol	78⁰	208,3	324,2	9568
Butters. Methyläther	93⁰	87,3		8904
Ameisensäure	99⁰	120,7		5552
Wasser	100⁰	536,0	318,3	9648
Essigsäure	118⁰	101,9		6120
Amylalkohol	135⁰	121,4		10683
Buttersäure	156⁰	114,9		10120
Baldriansäure	175⁰	103,5		10557
Oxaläther	186⁰	72,7	291,4	10614
Aethal	350⁰	58,5		14157

Neuerdings hat J. Schiel *) darauf aufmerksam gemacht, dass für die homologen Alkohole (Methyl, Aethyl, Amyl und Cetylalkohol) die latenten Dampfwärmen gleicher Gewichte in geradem Verhältniss zu den Ausdehnungsquotienten (§. 484) stehen.

Physikalische Phänomene beim Zusammenbringen verschiedener Körper, die keine chemische Wirkung auf einander ausüben.

Die physikalischen Erscheinungen, welche beim Mischen zweier Körper von gleichem Aggregatzustande eintreten, (Diffusion der Gase, Mischbarkeit und Diffusion der Flüssigkeiten etc.) können hier nicht im Zusammenhang erörtert werden; es ist nur auf einzelne Punkte hinzuweisen, die für die organische Chemie von Wichtigkeit sind. 486.

Die Diffusion der Gase kann bisweilen als gasometrische Untersuchungsmethode Anwendung finden. Sie gestattet zu entscheiden, ob ein gegebenes Gas ein einfaches oder ein Gemenge mehrerer Gase ist **). 487.

*) Ann. Chem. Pharm. CX. 141.

**) Vgl. R. Bunsen: Gasometrische Methoden. S. 207 u. bes. 242.

Die gewöhnliche Methode der Verpuffungsanalyse kann begreiflicherweise diese Frage nicht in allen Fällen entscheiden, weil die Verbrennungsproducte zweier nach gleichem Volumen gemischter Gase dieselben sein und in demselben Verhältniss stehen können wie die Verbrennungsproducte eines einfachen Gases (z. B. Grubengas = Methyl + Wasserstoff; $2\Theta H_4 = \Theta_2 H_6 + H_2$). Wenn sich in einem solchen Fall die etwa gemischten Gase durch Absorptionsmittel nicht trennen lassen, wie dies in dem erwähnten Beispiel der Fall ist, so reichen die gewöhnlichen Methoden der gasometrischen Untersuchung nicht aus. Die Frage kann aber mit Bestimmtheit entschieden werden, indem man das Gas durch Verpuffung analysirt, dann mit atmosphärischer Luft diffundirt und durch eine zweite Analyse ermittelt, ob sich in Folge der Diffusion das relative Verhältniss der Verbrennungsproducte geändert hat. Ist dies der Fall, so war das Gas ein Gemenge; tritt dagegen keine Aenderung im Volumverhältniss der Verbrennungsproducte ein, so kann das Gas kein Gemisch von mehreren sein.

Auf diese Weise hat Bunsen nachgewiesen, dass das beim Erhitzen von essigsauren Salzen mit einem Alkalihydrat entstehende Gas Methylwasserstoff und nicht etwa ein Gemenge von Wasserstoffgas mit Methyl ist.

488. Beim Mischen von Flüssigkeiten tritt häufig **Contraction** ein, d. h. das Volum des Gemisches ist kleiner als die Summe der Volumina der beiden Flüssigkeiten vor der Mischung.

Das Maximum der Contraction oder aber das Maximum des specifischen Gewichtes entspricht dann meist einer Verbindung nach bestimmten Verhältnissen.

Es ist einleuchtend, dass bei allen sich mit Contraction mischenden Flüssigkeiten aus einer Bestimmung des specifischen Gewichtes (mittelst des Areometers z. B.) nicht direct die Verhältnisse abgeleitet werden können, nach welchen die beiden Flüssigkeiten gemischt sind, dass es vielmehr nöthig ist, vorher durch empirische Bestimmungen die Relationen zwischen den specifischen Gewichten und dem Procentgehalt festzustellen.

Ein Maximum der Contraction findet z. B. statt bei Mischungen von Alkohol und Wasser. 52,3 Vol. Alkohol mit 47,7 Vol. Wasser bei 15^0 geben 96,35 Vol. statt 100. Es entspricht dies der Zusammensetzung: $\Theta_2 H_6 \Theta + 3H_2\Theta$.

Ein Maximum des specifischen Gewichtes zeigt sich bei Gemischen von Essigsäure mit Wasser. Das specifische Gewicht des Essigsäurehydrats bei 16^0 ist: 1,063. Setzt man zu Essigsäure Wasser, so entstehen Anfangs Gemische von zunehmendem specifischen Gewicht; bei 77,2 Vol. Essigsäure auf 22,8 Vol. Wasser hat das Gemisch das Maximum des specifischen Gewichtes: 1,0735; bei Zusatz von mehr Wasser wird es wieder specifisch leichter. Das Maximum des specifischen Gewichts entspricht der Zusammensetzung: $\Theta_2 H_4 \Theta_2 + H_2\Theta$.

Für mit Wasser verdünnten Alkohol und für wasserhaltige Essigsäure sind also Reductionstabellen nöthig, wenn man aus dem specifischen Gewicht den Procentgehalt herleiten will. Für Essigsäure ist es weiter nöthig, dass man vorher weiss, ob das Gemisch verdünnter oder concentrirter ist als dasjenige von der grössten Dichte.

Die Gemische fester Substanzen zeigen häufig **Schmelzpunkte**, 489.
die nicht zwischen den Schmelzpunkten der beiden Gemengtheile liegen, sondern vielmehr niedriger sind als der Schmelzpunkt des niedriger schmelzenden Bestandtheiles.

Dies zeigt sich z. B. bei vielen Metalllegirungen, bei Gemischen von salpetersaurem Kali und salpetersaurem Natron etc.; aber auch bei vielen organischen Substanzen.

So liegt z. B. der Erstarrungspunkt des essigsauren Kalis bei 292°, der des essigsauren Natrons bei 319°. Ein Gemisch beider Salze nach gleichen Aequivalenten erstarrt erst bei 224°.

Auch die Gemische fetter Säuren zeigen diese Erniedrigung des Schmelzpunkts *).

Stearinsäure schmilzt bei 69,2°, Palmitinsäure bei 62°; ein Gemisch von 30 Theilen der ersteren mit 70 Theilen der letzteren schmilzt bei 55,1°. Myristinsäure schmilzt bei 53,8°; ein Gemisch aus 20 Theilen Stearinsäure mit 80 Theilen Myristinsäure schmilzt schon bei 47,8°, ein Gemisch aus 30 Theilen Palmitinsäure mit 70 Theilen Myristinsäure schon bei 46,2° etc.

Man kann also aus der Schmelzpunktsbestimmung einer fetten Säure keinen Schluss ziehen auf ihre Stellung in der homologen Reihe, d. h. auf ihre Zusammensetzung. Man kann aber, wenn die Zusammensetzung und der Schmelzpunkt genau bestimmt sind mit ziemlicher Sicherheit angeben, ob eine fette Säure ein Gemenge ist oder nicht, nicht aber, aus welchen Säuren das Gemenge besteht.

Absorption von Gasen durch Flüssigkeiten.

Die Gesetzmässigkeiten, welche bei der Absorption von Gasen durch 490.
Flüssigkeiten stattfinden, sind schon seit lange von Henry, Saussure, Gay-Lussac, Magnus etc. und in neuerer Zeit, nach wesentlich verbesserten Methoden, von Bunsen erforscht worden.

Die Menge eines von einer Flüssigkeit absorbirten Gases ist abhängig:

1) Von der Natur der Flüssigkeit.
2) Von der Natur des Gases.
3) Vom Druck.
4) Von der Temperatur.

Die Absorptionsfähigkeit verschiedener Flüssigkeiten für dasselbe Gas ist noch wenig erforscht; in neuerer Zeit hat man bis jetzt nur Wasser und Alkohol als Absorptionsmittel angewandt. Aus den Resultaten der älteren Versuche glaubte man den Schluss ziehen zu können, die Flüssigkeiten absorbirten die Gase in um so grösserer Menge je geringer ihr specifisches Gewicht sei.

Was den Einfluss der Natur des Gases angeht, so hat man gefunden, dass im Allgemeinen diejenigen Gase in grösster Menge absorbirt

*) Vgl. Heintz: Lieb. Jahresbericht. 1854. S. 458.

werden, welche leicht verdichtbar sind, sich also bei gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ihrem Verdichtungspunkt nahe befinden. Es kommt übrigens offenbar einer jeden Flüssigkeit in Bezug auf jedes Gas eine bestimmte Absorptionsfähigkeit zu, die gleichzeitig von der Natur der Flüssigkeit und der Natur des Gases bedingt ist.

Zwischen dem Druck und der absorbirten Gasmenge besteht ein einfacher gesetzmässiger Zusammenhang. Die bis jetzt bekannten Versuche haben für fast alle Gase den von Henry 1803 aufgestellten Satz bestätigt: dass bei unveränderter Temperatur immer gleichgrosse Volumina eines Gases absorbirt werden, welches auch der auf dem Gase lastende Druck sei; dass also die Gewichtsmenge des absorbirten Gases dem Druck proportional sei *).

Der Einfluss der Temperatur auf die absorbirte Gasmenge ist weit weniger einfach. Ohne Ausnahme wird die Menge des absorbirten Gases durch Temperaturerhöhung vermindert. Aber Dalton's durch seine Einfachheit ansprechender Satz, es würden bei constantem Druck bei allen Temperaturen gleiche Gasvolumina aufgenommen, hat sich nicht bestätigt. Man hat vielmehr gefunden, dass die absorbirte Gasmenge, für die meisten Gase, bei steigender Temperatur rascher abnimmt, als die Dichte des Gases und dass diese Abnahme der Absorptionsfähigkeit nicht für alle Gase gleich, sondern abhängig ist von der Natur des absorbirten Gases und der absorbirenden Flüssigkeit.

Eine Ausnahme von dieser rascheren Abnahme der Löslichkeit bei steigender Temperatur machen: Wasserstoff in Wasser und Sauerstoff und Kohlenoxyd in Alkohol, bei welchen für alle Temperaturen stets gleiche Volumina absorbirt werden.

491. Man nennt **Absorptionscoefficient** das auf 0^0 und 760^{mm} Quecksilberdruck reducirte Gasvolum, welches von der Volumeinheit einer Flüssigkeit unter dem Quecksilberdruck von 760^{mm} absorbirt wird.

Der Absorptionscoefficient ist z. B. für:

Wasserstoff in Wasser (0^0—20^0) . .	$\alpha = 0{,}0193$	constant.
Sauerstoff in Alkohol (0^0—25^0) . .	$\alpha = 0{,}28397$	constant.
Kohlenoxyd in Alkohol (0^0—25^0) . .	$\alpha = 0{,}20443$	constant.

Für die übrigen Gase, bei welchen die Absorptionsfähigkeit mit der Temperaturerhöhung abnimmt, kann der Absorptionscoefficient ausgedrückt

*) Eine Ausnahme von diesem Gesetz zeigen nach den Versuchen von Roscoe einzelne leicht verdichtbare Gase, namentlich Salzsäure und Ammoniak in Wasser. Es scheint also, als ob das Henry'sche Gesetz nur innerhalb gewisser Grenzen von Druck und Temperatur richtig sei.

werden durch eine aus den Versuchsresultaten abgeleitete Interpolationsformel von der Form*):

$$\alpha = A - B.\,t + C.\,t^2$$

Er ist z. B. für Kohlenoxyd in Wasser (0° — 20°):

$$\alpha = 0{,}032874 - 0{,}00081632\,.\,t + 0{,}000016421\,.\,t^2$$

das heisst: 1 Vol. Wasser von 0° absorbirt 0,032874 Vol. Kohlenoxyd; 1 Vol. Wasser von 14° absorbirt:

$$\alpha = 0{,}032874 - 0{,}00081632\,.\,14 + 0{,}000016421\,.\,14^2$$

oder: 0,024664 Volumina Kohlenoxyd.

Im Folgenden sind die die Absorptionscoefficienten für verschiedene Temperaturen ausdrückenden Interpolationsformeln für einige kohlenstoffhaltige Gase zusammengestellt. Es ist dabei noch der Absorptionscoefficient bei 16° (gewöhnliche Lufttemperatur) beigefügt.

Für Wasser. (0° — 20)

Kohlensäure $\alpha = 1{,}7967 - 0{,}07761\,.\,t + 0{,}0016424\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 0{,}9753$)

Elayl $\alpha = 0{,}25629 - 0{,}00913631\,.\,t + 0{,}000188108\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 0{,}1583$)

Grubengas $\alpha = 0{,}05449 - 0{,}0011807\,.\,t + 0{,}000010278\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 0{,}0382$)

Methyl $\alpha = 0{,}0871 - 0{,}0033242\,.\,t + 0{,}0000603\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 0{,}0493$)

Aethyl $\alpha = 0{,}031474 - 0{,}0010449\,.\,t + 0{,}000025066\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 0{,}0212$)

Aethylwasserstoff **) $\alpha = 0{,}094556 - 0{,}0035324\,.\,t + 0{,}00006278\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 0{,}0541$)

Für Alkohol (0° — 25°)

Kohlensäure $\alpha = 4{,}32955 - 0{,}09395\,.\,t + 0{,}00124\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 3{,}1438$)

Elayl $\alpha = 3{,}594984 - 0{,}0577162\,.\,t + 0{,}0006812\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 2{,}8459$)

Grubengas $\alpha = 0{,}522586 - 0{,}0028655\,.\,t + 0{,}0000142\,.\,t^2$
(bei 16°: $\alpha = 0{,}4804$)

*) Die bei verschiedenen Temperaturen absorbirten Gasmengen können also durch parabolische Curven dargestellt werden.

**) Schickendantz, von welchem diese Bestimmung herrührt, macht noch darauf aufmerksam, dass die Absorptionscoefficienten für Aethylwasserstoff und das polymere Methyl nahezu identisch sind und dass die sie darstellenden Curven parallel laufen und nur wenig von einander verschieden sind.

492. Für die **Absorption von Gasgemengen** hat sich die von Henry auf Dalton's Satz, dass sich bei Mischung chemisch nicht aufeinander wirkender Gase jedes Gas in den von dem andern erfüllten Raum wie in einen leeren Raum verbreite und dass sich die Spannkräfte der sich mischenden Gase einfach summiren, begründete Theorie — das s. g. Henry-Dalton'sche Gesetz — für nahezu alle Fälle bestätigt. Man hat gefunden, dass die absorbirten Mengen der Gemengtheile proportional sind dem Druck, welchen jeder dieser Gemengtheile für sich ausübt. Jedes einzelne Gas eines Gasgemenges wird also nach dem ihm bei der betreffenden Temperatur zukommenden Absorptionscoefficienten absorbirt und so als stünde es unter einem Druck, welcher gleich ist dem ihm zukommenden Bruchtheil des Gesammtdrucks des Gemenges; ein Druckantheil, welcher natürlich dem Bruchtheil des Gesammtvolums, welchen das betreffende Gas einnimmt, proportional ist.

493. Diese Gesetze der Absorption einfacher und gemischter Gase machen es möglich, die Absorption als Erkennungsmittel der Gase und selbst als Mittel der qualitativen und quantitativen Analyse von Gasmengen anzuwenden.

Eine Bestimmung des Absorptionscoefficienten genügt z. B. um zu zeigen, ob ein auf irgend eine Art erhaltenes Gas identisch oder nur isomer ist mit einem bekannten Gas von gleicher Zusammensetzung.

Ebenso kann durch absorptiometrische Bestimmung dargethan werden, ob ein untersuchtes Gas ein einfaches oder ein Gemenge mehrerer ist. So wurde z. B. für das aus essigsauren Salzen durch Erhitzen mit einem Alkalihydrat entstehende Gas durch Absorptionsversuche erwiesen, dass es nicht ein Gemenge von Wasserstoff und Methyl zu gleichen Volumen, sondern ein einfaches Gas ist und es wurde gleichzeitig dargethan, dass es identisch ist mit dem in der Natur vorkommenden Grubengas.

Absorptiometrische Bestimmungen sind ferner in vielen Fällen eine einfache und genaue Methode der quantitativen Analyse eines Gasgemenges, dessen Gemengtheile qualitativ schon bekannt sind. Sie gestatten aber sogar die qualitative und quantitative Analyse eines Gemenges von unbekannter Zusammensetzung. Aus mehreren Absorptionsversuchen können nämlich die Absorptionscoefficienten der Gemengtheile hergeleitet, also nachgewiesen werden, dass das Gemenge aus den Gasen besteht, welchen die gefundenen Coefficienten zukommen. Dieselben Bestimmungen geben gleichzeitig das quantitative Verhältniss, in welchem die gefundenen Gase gemengt sind.

Die Grenzen dieses Werkes gestatten nicht auf Methode der Ausführung absorptiometrischer Versuche und auf Berechnung der gefundenen Resultate weiter einzugehen; man vgl. Bunsen: Gasometrische Methoden. S. 136 ff.

494. **Destillation von Gaslösungen und von gemischten Flüssigkeiten.** Die Lösungen von Gasen in Flüssigkeiten verlieren bekanntlich im Allgemeinen mit steigender Temperatur stets mehr des gelösten Gases. Durch langanhaltendes Sieden kann in den meisten Fällen selbst die letzte Spur des Gases ausgetrieben werden. Es kommt indessen vor, dass Gaslösungen unverändert flüchtig, also destillirbar sind; dass sie einen constanten Siedpunkt und eine con-

stante Zusammensetzung zeigen. So siedet bei gewöhnlichem Druck eine Lösung von Salzsäure in Wasser (20,22 p. C. Salzsäure) bei 110°; die Zusammensetzung dieser Säure entspricht der Formel $HCl + 8H_2\Theta$. Neuerdings haben Roscoe und Dittmar gezeigt, dass durch veränderten Druck der Siedpunkt und die Zusammensetzung der destillirenden Salzsäurelösung geändert wird und dass jedem Druck ein bestimmter Siedpunkt und eine bestimmte Zusammensetzung entspricht. Nach diesen Erfahrungen kann die bei gewöhnlichem Druck destillirende Salzsäure nicht mehr für eine wirkliche chemische Verbindung angesehen werden.

Für organische Substanzen ist ein solches Verhalten bei wirklichen Gaslösungen bis jetzt nicht beobachtet, aber man hat häufig bei Destillation von Flüssigkeitsgemischen ähnliche Erfahrungen gemacht.

Man findet zunächst allgemein, dass bei Destillation gemischter Flüssigkeiten ein beträchtlicher Antheil bei Temperaturen überdestillirt, die zwischen den Siedpunkten der einzelnen Flüssigkeiten liegen. Die Menge solcher intermediären Destillate ist einerseits abhängig von der Tension der Flüssigkeiten. Man weiss, dass alle Flüssigkeiten bei Temperaturen, die weit unter ihrem Siedpunkt liegen, verdunsten, um so leichter je grösser ihre Tension ist und je rascher die über der Flüssigkeit befindliche Atmosphäre wechselt. Bei Destillationen gemischter Flüssigkeiten sind aber die Bedingungen zur Verdampfung des schwerer flüchtigen Gemengtheils besonders günstig, denn der Dampf der leichter flüchtigen Substanz bildet eine sich fortwährend erneuernde Atmosphäre und verhält sich ausserdem noch wie ein die Flüssigkeit durchstreichendes Gas. Ausser der Tension scheint aber noch die chemische Natur der Flüssigkeiten von Einfluss zu sein.

Diese Erscheinung erschwert sehr die Reindarstellung flüchtiger organischer Verbindungen und macht sie in vielen Fällen unmöglich. Häufig gelingt es durch eine, je nach der Natur der Flüssigkeiten mehr oder weniger oft wiederholte, fractionirte Destillation der einzelnen Destillate, allmälig die grösste Menge des Gemisches in die verschiedenen Gemengtheile zu zerlegen. In andern Fällen dagegen gelingt dies nicht. So kann z. B wasserhaltiger Alkohol durch Destillation allein nicht wasserfrei erhalten werden. Bisweilen zeigen solche intermediäre Destillate einen constanten oder annähernd constanten Siedepunkt und dann auch eine constante Zusammensetzung. So erhält man z. B. bei Destillation mancher Fuselöle eine bei 110° siedende Flüssigkeit, die annähernd die Zusammensetzung des Butylalkohols zeigt, dessen Siedpunkt sie besitzt; die aber nichts anders ist als ein Gemenge von Aethylalkohol mit Amylalkohol.

Man hat diesen Erscheinungen bis jetzt wenig Aufmerksamkeit geschenkt. Es ist wahrscheinlich, dass sie verhältnissmässig oft vorkommen und es ist sehr möglich, dass manche der Körper, die als chemische Verbindungen beschrieben wurden, nichts anderes sind als solche destillirende Gemenge in einfachen Verhältnissen.

Es ist klar, dass die Destillation einer gemischten Flüssigkeit bei constantem Siedepunkt mit der eben erwähnten Destillation einer Gaslösung im Grund genommen identisch ist. Denn ein Gemisch zweier Flüssigkeiten von ungleichem Siedepunkt, dessen Temperatur höher gestiegen ist als der Siedepunkt des leichter flüchtigen Gemengtheils ist nichts anderes als eine Lösung dieses leichter flüchtigen Körpers in Dampfform in einer Flüssigkeit.

495. Löslichkeit flüssiger und fester organischer Verbindungen.

Die Löslichkeit flüssiger und fester organischer Verbindungen in Wasser (und anderen Lösungsmitteln) ist noch nicht Gegenstand besonderer Experimentaluntersuchungen gewesen. Es sind daher bis jetzt noch keine Beziehungen zwischen den Löslichkeitsverhältnissen und der chemischen Zusammensetzung nachgewiesen; es ist noch nicht ermittelt, ob bei homologen Substanzen z. B. eine gewisse Homologie der Löslichkeit stattfindet. Bei einzelnen Reihen homologer Substanzen scheint dies der Fall zu sein. So sind z. B. die niederen Glieder der homologen Reihe der Alkohole mit Wasser in allen Verhältnissen mischbar, die höheren sind um so weniger löslich, je weiter sie von den Anfangsgliedern entfernt sind; dasselbe Verhalten zeigt sich bei den mit der Essigsäure homologen Säuren und, wie es scheint, im Allgemeinen wenigstens bei den Salzen und Aetherarten dieser Säuren.

Physikalische Erscheinungen bei chemischen Metamorphosen.

496. Jede chemische Zersetzung erzeugt Wärme (vgl. §. 464); ist die durch die freigewordene Wärme hervorgebrachte Temperatur hoch genug, um einen der im Moment der Zersetzung vorhandenen Körper auf seine Glühtemperatur zu erhitzen, so entsteht Licht. Auch elektrische Phänomene sind schon als Begleiter der Zersetzung organischer Substanzen beobachtet worden. Die meisten dieser Erscheinungen sind bis jetzt wenig erforscht. Nur über die bei chemischen Metamorphosen und ganz besonders über die bei Verbrennung mit Sauerstoff frei werdende Wärme liegen ausführliche Experimentaluntersuchungen von Favre und Silbermann vor *).

497. Verbrennungswärme. Im Folgenden sind die bei der Verbrennung einiger organischer Substanzen mit Sauerstoff frei werdenden Wärmemengen zusammengestellt.

Spalte I. enhält die Wärmeeinheiten **), die durch einen Gewichtstheil der verbrannten Substanz in Freiheit gesetzt werden.

Spalte II. enthält die Wärmeeinheiten für 1 Molecül der verbrannten Substanz.

Spalte III. Die durch gleiche Mengen Sauerstoff frei werdenden Wärmeeinheiten.

*) Vgl. auch: Buff, Kopp und Zamminer. Lehrb. der physikal. u. theoret. Chemie. S. 774.

**) Wärmeeinheit ist bekanntlich die Menge Wärme, welche die Gewichtseinheit (1 Gramm z. B.) Wasser um 1° Cels. erwärmt.

Verbrennungswärmen

Substanz.	Formel.	I. für 1 Gew. Th.	II. für 1 Molec.	III. für gleich viel O.
Kohlenwasserstoffe.				
Elayl	$\Theta_2 H_4$	11857	332024	3458
Amylen	$\Theta_5 H_{10}$	11491	804370	3352
Paramylen	$\Theta_{10} H_{20}$	11303	1582420	3291
Ceten	$\Theta_{16} H_{32}$	11055	2476320	3224
Metamylen	$\Theta_{20} H_{40}$	10928	3059840	3187
Alkohole.				
Methylalkohol	$\Theta H_4 \Theta$	5307	169824	3538
Aethylalkohol	$\Theta_2 H_6 \Theta$	7184	330464	3442
Amylalkohol	$\Theta_5 H_{12} \Theta$	8959	788392	3285
Cetylalkohol	$\Theta_{16} H_{34} \Theta$	10629	2572218	3349
Säuren.				
Essigsäure	$\Theta_2 H_4 \Theta_2$	3505	210300	3286
Buttersäure	$\Theta_4 H_8 \Theta_2$	5647	496936	3106
Baldriansäure	$\Theta_5 H_{10} \Theta_2$	6439	656778	3158
Palmitinsäure *)	$\Theta_{16} H_{32} \Theta_2$	9316	2384896	3240
Stearinsäure *)	$\Theta_{18} H_{36} \Theta_2$	9716	2759344	3317
Aetherarten.				
Ameisens. Methyläther	$\Theta_2 H_4 \Theta_2$	4197	251820	3935
Essigs. Methyläther	$\Theta_3 H_6 \Theta_2$	5342	395308	3529
Ameisens. Aethyläther	$\Theta_3 H_6 \Theta_2$	5279	390646	3488
Essigs. Aethyläther	$\Theta_4 H_8 \Theta_2$	6293	553784	3461
Butters. Methyläther	$\Theta_5 H_{10} \Theta_2$	6799	693498	3334
Butters. Aethyläther	$\Theta_6 H_{12} \Theta_2$	7091	822556	3213
Baldrians. Methyläther	$\Theta_6 H_{12} \Theta_2$	7376	855616	3342
Baldrians. Aethyläther	$\Theta_7 H_{14} \Theta_2$	7835	1018550	3350
Essigs. Amyläther	$\Theta_7 H_{14} \Theta_2$	7971	1036230	3408
Baldrians. Amyläther	$\Theta_{10} H_{20} \Theta_2$	8544	1469568	3280
Palmitins. Cetyläther *)	$\Theta_{32} H_{64} \Theta_2$	10343	4964160	3301

Die Beziehungen zwischen der Verbrennungswärme und der Zusammensetzung der verbrannten Substanz, welche sich aus diesen Versuchsresultaten herleiten lassen, sind bis jetzt wenig bedeutend. Es hat dies zum Theil vielleicht sei- 498.

*) In festem Zustand.

nen Grund in der durch die ungemeine Schwierigkeit quantitativer Wärmemessungen veranlassten geringen Genauigkeit der Resultate.

Man sieht:

1) Für die homologen Kohlenwasserstoffe nimmt die Verbrennungswärme (Spalte I.) ab bei wachsendem Moleculargewicht. Die Differenz ist nahezu gleich für dieselbe Zusammensetzungsdifferenz; etwa 37,5 Wärmeeinheiten für $ƟH_2$.

2) Für die Alkohole, die Säuren und die Aetherarten nimmt die Verbrennungswärme zu mit der Zunahme der Moleculargewichts, aber die Differenz ist ungleich für die verschiedenen Glieder der Reihe (sie wird kleiner mit steigendem Moleculargewicht) und sie ist verschieden für die entsprechenden Gliederpaare der verschiedenen Reihen.

3) Die Verbrennungswärme isomerer Aetherarten ist, in manchen Fällen wenigstens, annähernd gleich gross, aber sie ist wesentlich verschieden von der der isomeren Säuren. Isomere Körper haben also jedenfalls nicht im Allgemeinen gleiche Verbrennungswärme, höchstens ist dies für isomere Körper von völlig analoger Constitution der Fall.

499. Vergleicht man die durch gleiche Sauerstoffmengen erzeugte Verbrennungswärme, so findet man, dass dieselbe zwar in vielen aber keineswegs in allen Fällen gleich gross ist. Die früher vermuthete Regelmässigkeit, dass die bei Verbrennung entwickelten Wärmemengen proportional seien der Menge des verzehrten Sauerstoffs, findet also jedenfalls nicht allgemein statt.

Man findet ferner, dass bei ähnlichen Verbindungen, welche Kohlenstoff und Wasserstoff in demselben Verhältniss, aber in verschiedener Menge im Vergleich zu dem vorhandenen Sauerstoff enthalten (Säuren, Aetherarten), die Verbrennungswärme um so kleiner ist, um je vorwaltender im Verhältniss zu den anderen Bestandtheilen der Sauerstoffgehalt ist. Der Einfluss des Sauerstoffs macht sich um so weniger bemerklich, je mehr seine Menge gegen die der anderen Bestandtheile zurücktritt. Je grösser die Menge der brennbaren Bestandtheile im Vergleich zu der des Sauerstoffs ist, um so mehr nähert sich die Verbrennungswärme derjenigen der Kohlenwasserstoffe, welche eine gleiche Anzahl von Kohlenstoff- und von Wasserstoffatomen enthalten.

500. Bei manchen Verbindungen ist die Verbrennungswärme annähernd gerade so gross, wie die Summe der Verbrennungswärmen, welche die Bestandtheile einzeln verbrannt entwickelt haben würden.

Die Verbrennungswärme von 1 Gew. Th. Kohlenstoff ist = 8080
" " " " 1 Gew. Th. Wasserstoff ist = 34462

Die Verbrennungswärme von Elayl = $Ɵ_2H_4$ ist: für 1 Gew. Th. = 11857, für 1 Molec. = 332024 und man hat in der That: $24 \times 8080 + 4 \times 34462 = 331768$. Ebenso ist die Verbrennungswärme für Grubengas = $ƟH_4$: für 1 Gew. Th. = 13063, für 1 Molec. = 209008; die Rechnung gibt: $12 \times 8080 + 4 \times 34462 = 234808$.

Ist eine Verbindung bereits sauerstoffhaltig, so entwickelt sie im Allgemeinen weniger Wärme als die darin enthaltenen brennbaren Bestandtheile für sich verbrannt gegeben haben würden. In manchen Fällen ist die Verbrennungswärme eines solchen sauerstoffhaltigen Körpers gleich derjenigen der brennbaren Bestandtheile, welche übrig bleiben, wenn man so viel brennbare Elemente abzieht als durch den in der Verbindung enthaltenen Sauerstoff verbrannt werden können. So ist die Verbrennungswärme von 1 Molecül Alkohol: $\Theta_2H_6\Theta$ annähernd gleich der von Elayl $= \Theta_2H_4$; man hat:

$$\Theta_2H_6\Theta - H_2\Theta = \Theta_2H_4$$

Ebenso ist die Verbrennungswärme von 1 Molec. = 60 Gew. Th. Essigsäure annähernd gleich derjenigen von 24 Gew. Th. Kohlenstoff: $\Theta_2H_4\Theta_2 - 2H_2\Theta = \Theta_2$; und ebenso annähernd gleich gross der von 1 Molec. Grubengas: $\Theta_2H_4\Theta_2 - \Theta\Theta_2 = \Theta H_4$.

Alle diese Regeln haben indess keine allgemeine Gültigkeit, sie treffen in manchen Fällen annähernd zu, in andern dagegen nicht.

Beziehungen zwischen den physikalischen Eigenschaften der vor einer chemischen Metamorphose vorhandenen, zu den physikalischen Eigenschaften der durch sie erzeugten Körper.

Man hat sich mehrfach bemüht, Beziehungen zwischen den physikalischen 501.
Eigenschaften der durch eine chemische Metamorphose erzeugten Producte zu den Eigenschaften der Körper, aus welchen sie entstanden, nachzuweisen *). Gerade so wie die absoluten Gewichte der Körper vor und nach der Metamorphose dieselben bleiben; in ähnlicher Weise wie die früheren Basicitätsgesetze (vgl. §. 359) die Basicität eines gepaarten Productes aus einer Paarungsgleichung herleiten wollten, so hat man viele physikalische Eigenschaften der bei einer Metamorphose thätigen Körper in eine Gleichung setzen zu können geglaubt.

$$A + B = C + D$$

Man hat dieser Gleichung, weil man wesentlich die Eigenschaften eines der Producte vergleichen wollte mit den Eigenschaften der Körper, aus welchen es entstanden, meistens die Form gegeben.

$$A + B - C = x$$

Obgleich alle diese Regeln keinerlei theoretische Grundlage haben; obgleich sie als empirische Regeln betrachtet nicht einmal allgemeine Gültigkeit haben, vielmehr nur in manchen Fällen zutreffen, oder wenigstens annähernd zutreffen; obgleich sie endlich in allen den Fällen, in welchen sie zutreffen, sich direct aus den im Früheren besprochenen Regelmässigkeiten und Gesetzmässigkeiten herleiten lassen, so mögen sie doch hier kurz erwähnt werden.

Specifisches Volum. Das specifische Volum einer Flüssigkeit, die durch 502.
Vereinigung zweier Flüssigkeiten unter Austritt von n Molecülen einer dritten entsteht, wird häufig ausgedrückt durch:

$$A + B - nC = x$$

*) Vgl. besonders: Berthelot, Annales de chim. et de phys. XLVIII. 322.

So ist für Essigäther:

	Essigsäure.		Alkohol.		Wasser.		Essigäther.
	$C_2H_4\Theta_2$	$+$	$C_2H_6\Theta$	$-$	$H_2\Theta$	$=$	$C_4H_8\Theta_2$
Das spec. Vol.:	62,2	$+$	63,5	$-$	18,8	$=$	106,9

Der Versuch gab 107,4.

Es ist früher (§. 438) schon darauf aufmerksam gemacht worden, dass dieser Satz eine einfache Consequenz der §. 437 erörterten Regelmässigkeiten ist.

503. Specifische Wärme. Für die specifische Wärme vermuthet Berthelot eine ähnliche Beziehung. Er stützt sich dabei auf zwei Beispiele: Essigäther verglichen mit Essigsäure, Alkohol und Wasser und Aether verglichen mit Alkohol und Wasser.

In Betreff der Wahrscheinlichkeit dieser Beziehung vgl. §. 464.

504. Verbrennungswärme. Die Verbrennungswärme kann in manchen Fällen aus derselben Gleichung annäherungsweise hergeleitet werden. (vgl. auch §. 500.)

Sie ist z. B. für Essigäther:

Verbrennungswärme von 1 Mol. Essigsäure		210300
„ „ „ „ „ Alkohol		330464
Demnach die von Essigäther	berechnet:	540764
	gefunden:	553784.

505. Brechungscoefficient. Dieselbe Gleichung hat Berthelot auch auf die lichtbrechende Kraft angewandt. Man findet z. B. den specifischen Brechungscoefficient eines Molecüls (vgl. §. 513) einer Aetherart, aus denjenigen der betreffenden Säure, des betreffenden Alkohols und des Wassers nach der Gleichung:

$$A + B - C = x$$

Z. B. der specifische Brechungscoefficient von 1 Molec. Essigäther berechnet sich:

Spec. Brechungscoefficient von 1 Mol. Essigsäure	50,3	
„ „ „ „ „ „ Alkohol	49,6	
Summe	99,9	
Spec. Brechungscoefficient von 1 Mol. Wasser	14,0	
Spec. Brechungscoefficient von 1 Mol. Essigäther		85,9
Der Versuch gab		88,0.

506. Siedpunkt. Für die Siedpunkte hat Kopp, gelegentlich seiner ausführlichen Experimentaluntersuchungen, schon auf mancherlei Beziehungen zwischen den Siedpunkten der durch eine Metamorphose erzeugten Körper zu denjenigen der Körper, aus welchen sie entstanden, aufmerksam gemacht; andere solche Beziehungen lassen sich direct aus den von Kopp mitgetheilten Regeln ableiten.

Schröder hatte schon darauf hingewiesen, dass durch Austritt von Wasser ($H_2\Theta$) der Siedpunkt um circa $110^0 - 120^0$ erniedrigt werde. Berthelot hat diesen Gegenstand ausführlicher besprochen und gibt unter anderen die folgenden Regeln:

1) Directer Austritt von Wasser ($n . H_2\Theta$) erniedrigt den Siedpunkt um 100^0 —

110° etwa. Z. B. Amylalkohol und Amylen. (Die von Berthelot gewählten Beispiele geben eine Differenz von 97° — 112°,5.)

2) Directe Aufnahme von Salzsäure erhöht den Siedepunkt um 44° etwa. Z. B. Amylen und Amylchlorid. (Seine Beispiele zeigen die Differenz: 45° — 67°.)

3) Directe Aufnahme von Bromwasserstoff erhöht den Siedepunkt um etwas 73°. Z. B. Allylbromid ($ЄH_5Br$) zu Propylenbromid ($Є_3H_6Br_2$). (Berthelot's Beispiele geben eine Differenz von 65° — 84°.)

4) Eintritt von Salzsäure bei Austritt von Wasser erniedrigt den Siedepunkt um etwa 66°. Z. B.:

Alkohol. Aethylchlorid

$$Є_2H_6Θ + HCl - H_2Θ = Є_2H_5Cl$$

Alkohol siedet 78°; Aethylchlorid : 11°. — (Berthelot's Beispiele differiren von 52° — 68°.)

5) Für die Aetherarten findet man annähernd den Siedepunkt, wenn man von der Summe der Siedepunkte des Alkohols und der Säure 120° abzieht für das austretende Wasser. Also allgemein:

$$A + B - 120^0 = x$$

Für Essigäther z. B.:

Essigsäure siedet bei	119°
Alkohol siedet bei	78°
	197°
Davon ab	120°
berechneter Siedepunkt	77°
beobachteter „	74°

6) Berthelot schlägt endlich die allgemeine Formel vor:

$$A + B - C = x \pm \alpha$$

worin α die Differenz zwischen Rechnung und Beobachtung bedeutet; eine Differenz, die innerhalb gewisser Reihen von Verbindungen mehr oder weniger constant ist, und dann in Rechnung gebracht werden kann. Berthelot sagt selbst, die von ihm gegebenen Regeln drücken nur empirische Beziehungen aus, es seien keine Gesetze; die Uebereinstimmung sei daher nur annähernd. Man überzeugt sich in der That hinlänglich, selbst aus den von ihm gewählten Beispielen, dass in den meisten Fällen eine Annäherung von so etwas wie 20° stattfindet; wie dies nach den im Früheren besprochenen Regelmässigkeiten nicht anders erwartet werden kann, weil (§. 478) derselben Zusammensetzungsdifferenz durchaus nicht in allen Fällen dieselbe Siedepunktsdifferenz entspricht.

Formverhältnisse fester organischer Verbindungen.

Die Krystallformen organischer Verbindungen sind noch weit weniger studirt als die der unorganischen Substanzen. Es hat dies zum Theil seinen Grund darin, dass eine grosse Anzahl organischer Verbindungen 507.

nur schwer in deutlich ausgebildeten Krystallen und von für genaue Messungen geeigneter Flächenbeschaffenheit erhalten werden kann.

508. Selbst die Frage, ob homologen Verbindungen im Allgemeinen, oder wenigstens öfter, dieselbe Krystallform zukomme, ist nur in wenigen Fällen durch Beobachtungen geprüft worden. Die bis jetzt ausgeführten Krystallmessungen homologer Substanzen zeigen, dass in manchen Fällen homologe Substanzen allerdings isomorph sind, dass aber der Isomorphismus homologer Körper durchaus nicht eine allgemeine Regel ist.

Es sind z. B. isomorph:

Aethylschwefelsaurer Baryt
und Methylschwefelsaurer Baryt.

Ferner: Schwefelsaures Thonerde-Methylamin
„ „ Aethylamin
„ „ Amylamin
„ „ Trimethylamin.

Diese Salze krystallisiren in Formen des regulären Systems und gehören in die Reihe der Alaune.

Das Trimethylaminplatinchlorid ist isomorph mit Platinsalmiak; aber die entsprechend zusammengesetzten Salze anderer homologer Basen zeigen verschiedene Form. Aethylaminplatinchlorid krystallisirt in Rhomboëdern, Diäthylaminplatinchlorid monoklinometrisch, für das Teträthylammoniumplatinchlorid ist es noch zweifelhaft, ob seine Krystalle dem regulären oder dem quadratischen Systeme angehören.

509. Für **Substitutionsproducte** ist in manchen Fällen **Isomorphismus** nachgewiesen; aber auch der Isomorphismus der Substitutionsproducte kann bis jetzt wenigstens nicht als allgemeine Regel angesehen werden.

Isomorph sind z. B. nach Laurent:

Dinitro-Carbolsäure	$= \Theta_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta$
Trinitro- „	$= \Theta_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta$
Trichlor- „	$= \Theta_6H_3Cl_3\Theta$
Pentachlor- „	$= \Theta_6H\ Cl_5\Theta$
Tribrom- „	$= \Theta_6H_3Br_3\Theta$

ferner:

Isatin	$= \Theta_8H_5N\Theta_2$
Chlorisatin	$= \Theta_8H_4ClN\Theta_2$

ebenso:

Phtalsäureanhydrid	$= \Theta_8H_4\Theta_3$
Nitrophtalsäureanhydrid	$= \Theta_8H_3(N\Theta_2)\Theta_3$

und endlich die chlorwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Salze von Cinchonin, Bromcinchonin, Bibromcinchonin und Bichlorcinchonin.

Dimorphismus ist bei verschiedenen organischen Verbindungen beobachtet worden, es wird darauf bei den einzelnen Substanzen aufmerksam gemacht werden. 510.

Nicht congruente Hemiedrie ist bei organischen Verbindungen ebenfalls und zwar verhältnissmässig häufig beobachtet worden. Es wird nachher (§. 516) noch auf den merkwürdigen Zusammenhang dieser unsymmetrischen Krystallbildung mit einzelnen optischen Eigenschaften aufmerksam gemacht werden. 511.

Optische Eigenschaften organischer Verbindungen.

Von den optischen Eigenschaften organischer Verbindungen ist nur das Brechungsvermögen Gegenstand ausführlicher Experimentaluntersuchungen gewesen. Die von Cahours, Deville, Becquerel und Delffs bestimmten Brechungscoefficienten zeigen deutlich, dass zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Zusammensetzung gewisse Beziehungen stattfinden *). 512.

Man bezeichnet mit n den Brechungscoefficient; der Ausdruck: n^2-1 ist die brechende Kraft; $\frac{n^2-1}{d}$ das specifische Brechungsvermögen (wo d = spec. Gewicht); der Ausdruck: $\frac{M(n^2-1)}{d}$ oder was dasselbe ist $V(n^2-1)$ (worin M das Moleculargewicht, V das spec. Volum) ist das specifische Brechungsvermögen der Molecüle. 513.

Für Gase ist die Brechung des Lichtes im Allgemeinen gering; die brechende Kraft ist proportional der Dichte, das spec. Brechungsvermögen also für alle Gase eine constante Grösse.

Für Flüssigkeiten ist das spec. Brechungsvermögen stets etwas grösser als das derselben Körper in Dampfform. Es ist z. B.:

Specifisches Brechungsvermögen.

	Wasser.	Aether.	Schwefelkohlenstoff.	Cyan.
gasförmig . . .	0,732	0,912	0,875	0,708
flüssig	0,785	1,148	1,328	0,845

Die folgende Tabelle enthält den Brechungscoefficienten (n) und das specifische Brechungsvermögen der Molecüle $\left(\frac{M(n^2-1)}{d}\right)$ für einige flüssige organische Verbindungen.

*) Vgl. Buff, Kopp und Zamminer, Lehrbuch der phys. und theor. Chemie. S. 364.

nur schwer in deutlich ausgebildeten Krystallen und von für genaue Messungen geeigneter Flächenbeschaffenheit erhalten werden kann.

508. Selbst die Frage, ob homologen Verbindungen im Allgemeinen, oder wenigstens öfter, dieselbe Krystallform zukomme, ist nur in wenigen Fällen durch Beobachtungen geprüft worden. Die bis jetzt ausgeführten Krystallmessungen homologer Substanzen zeigen, dass in manchen Fällen homologe Substanzen allerdings isomorph sind, dass aber der Isomorphismus homologer Körper durchaus nicht eine allgemeine Regel ist.

Es sind z. B. isomorph:

Aethylschwefelsaurer Baryt
und Methylschwefelsaurer Baryt.

Ferner: Schwefelsaures Thonerde-Methylamin
" " Aethylamin
" " Amylamin
" " Trimethylamin.

Diese Salze krystallisiren in Formen des regulären Systems und gehören in die Reihe der Alaune.

Das Trimethylaminplatinchlorid ist isomorph mit Platinsalmiak; aber die entsprechend zusammengesetzten Salze anderer homologer Basen zeigen verschiedene Form. Aethylaminplatinchlorid krystallisirt in Rhomboëdern, Diäthylaminplatinchlorid monoklinometrisch, für das Teträthylammoniumplatinchlorid ist es noch zweifelhaft, ob seine Krystalle dem regulären oder dem quadratischen Systeme angehören.

509. Für **Substitutionsproducte** ist in manchen Fällen **Isomorphismus** nachgewiesen; aber auch der Isomorphismus der Substitutionsproducte kann bis jetzt wenigstens nicht als allgemeine Regel angesehen werden.

Isomorph sind z. B. nach Laurent:

Dinitro-Carbolsäure	$= \Theta_6H_4(N\Theta_2)_2\Theta$
Trinitro- "	$= \Theta_6H_3(N\Theta_2)_3\Theta$
Trichlor- "	$= \Theta_6H_3Cl_3\Theta$
Pentachlor- "	$= \Theta_6H\ Cl_5\Theta$
Tribrom- "	$= \Theta_6H_3Br_3\Theta$

ferner:

Isatin	$= \Theta_8H_5N\Theta_2$
Chlorisatin	$= \Theta_8H_4ClN\Theta_2$

ebenso:

Phtalsäureanhydrid	$= \Theta_8H_4\Theta_3$
Nitrophtalsäureanhydrid	$= \Theta_8H_3(N\Theta_2)\Theta_3$

und endlich die chlorwasserstoffsauren und bromwasserstoffsauren Salze von Cinchonin, Bromcinchonin, Bibromcinchonin und Bichlorcinchonin.

Dimorphismus ist bei verschiedenen organischen Verbindungen beobachtet worden, es wird darauf bei den einzelnen Substanzen aufmerksam gemacht werden. 510.

Nicht congruente Hemiedrie ist bei organischen Verbindungen ebenfalls und zwar verhältnissmässig häufig beobachtet worden. Es wird nachher (§. 516) noch auf den merkwürdigen Zusammenhang dieser unsymmetrischen Krystallbildung mit einzelnen optischen Eigenschaften aufmerksam gemacht werden. 511.

Optische Eigenschaften organischer Verbindungen.

Von den optischen Eigenschaften organischer Verbindungen ist nur das Brechungsvermögen Gegenstand ausführlicher Experimentaluntersuchungen gewesen. Die von Cahours, Deville, Becquerel und Delffs bestimmten Brechungscoefficienten zeigen deutlich, dass zwischen dem Brechungsvermögen und der chemischen Zusammensetzung gewisse Beziehungen stattfinden *). 512.

Man bezeichnet mit n den Brechungscoefficient; der Ausdruck: n^2-1 ist die brechende Kraft; $\frac{n^2-1}{d}$ das specifische Brechungsvermögen (wo d = spec. Gewicht); der Ausdruck: $\frac{M(n^2-1)}{d}$ oder was dasselbe ist $V(n^2-1)$ (worin M das Moleculargewicht, V das spec. Volum) ist das specifische Brechungsvermögen der Molecüle. 513.

Für Gase ist die Brechung des Lichtes im Allgemeinen gering; die brechende Kraft ist proportional der Dichte, das spec. Brechungsvermögen also für alle Gase eine constante Grösse.

Für Flüssigkeiten ist das spec. Brechungsvermögen stets etwas grösser als das derselben Körper in Dampfform. Es ist z. B.:

Specifisches Brechungsvermögen.

	Wasser.	Aether.	Schwefelkohlenstoff.	Cyan.
gasförmig . . .	0,732	0,912	0,875	0,708
flüssig	0,785	1,148	1,328	0,845

Die folgende Tabelle enthält den Brechungscoefficienten (n) und das specifische Brechungsvermögen der Molecüle $\left(\frac{M(n^2-1)}{d}\right)$ für einige flüssige organische Verbindungen.

*) Vgl. Buff, Kopp und Zamminer, Lehrbuch der phys. und theor. Chemie. S. 364.

Substanz.	Formel.	n	$\frac{M(n^2-1)}{d.}$
Methylalkohol	$\Theta H_4 \Theta$	1.336	31.1
Aethylalkohol	$\Theta_2H_6 \Theta$	1.363	49.6
Amylalkohol	$\Theta_5H_{12}\Theta$	1.402	103.9
Aether	$\Theta_4H_{10}\Theta$	1.355	87.
Essigsäure	$\Theta_2H_4 \Theta_2$	1.376	50.3
Baldriansäure	$\Theta_5H_{10}\Theta_2$	1.395	103.2
Ameisens. Aethyläther	$\Theta_3H_6 \Theta_2$	1.357	69.4
Essigs. Methyläther	$\Theta_3H_6 \Theta_2$	1.358	68.3
Essigs. Aethyläther	$\Theta_4H_8 \Theta_2$	1.367	88.0
Butters. Aethyläther	$\Theta_6H_{12}\Theta_2$	1.378	
Baldrians. Aethyläther	$\Theta_7H_{14}\Theta_2$	1.390	139.4
Essigs. Amyläther	$\Theta_7H_{14}\Theta_2$	1.390	139.4

Man sieht daraus:

Die Brechungscoefficienten (n) der isomeren Aetherarten scheinen gleich gross zu sein.

Die Brechungscoefficienten der homologen Aetherarten und ebenso die der homologen Säuren und der homologen Alkohole wachsen mit dem Moleculargewicht.

Das specifische Brechungsvermögen der Molecüle $\left(\frac{M(n^2-1)}{d}\right)$ ist gleich für Alkohol und Essigsäure und ebenso für Amylalkohol und Baldriansäure (wie dies für die specifischen Volume derselben Körper der Fall ist. §. 439.)

Innerhalb derselben homologen Reihe scheint derselben Zusammensetzungsdifferenz dieselbe Differenz des specifischen Brechungsvermögens der Molecüle zu entsprechen; sie ist für ΘH_2 annähernd $= 18$. (Berthelot.)

Für feste Körper scheint das specifische Brechungsvermögen ebenso gross zu sein, wie das derselben Körper in flüssigem Zustand. Es ist z. B.:

Specifisches Brechungsvermögen.

	Wasser.	Wachs.
flüssig . . .	0,7847	1,3133
fest	0,7855	1,3131

514. Für Gemische von Gasen ist der Brechungscoefficient des Gemisches gleich der Summe des Brechungscoefficienten der Bestandtheile. Dasselbe scheint auch für Gemische von Flüssigkeiten der Fall zu sein (Berthelot), wenigstens stimmen die für Gemenge von Alkohol mit Wasser berechneten Brechungscoefficienten sehr nahe mit den durch den Versuch bestimmten überein.

	Brechungscoefficient gefunden.	berechnet.
Absoluter Alkohol	1.363	
Alkohol von 10 pC. Wasser	1.365	1.366
„ „ 20 „ „	1.366	1.368
„ „ 30 „ „	1.365	1.367
„ „ 40 „ „	1.363	1.365
„ „ 50 „ „	1.362	1.364
„ „ 60 „ „	1.359	1.359
„ „ 70 „ „	1.354	1.354
„ „ 80 „ „	1.347	1.347
„ „ 90 „ „	1.341	1.340
Wasser	1.333	

Für chemische Verbindungen lässt sich nach Berthelot das specifische Brechungsvermögen der Molecüle aus der Formel:

$$A + B - C = x$$

berechnen. (vgl. §. 505.)

Andere optische Eigenschaften sind bei vielen organischen Substanzen beobachtet und sogar in besonders hervortretendem Grade beobachtet worden. So zeigt z. B. das Chinin die Erscheinung der inneren Dispersion in auffallendem Maasse; Pleochroismus findet sich bei einer grossen Anzahl organischer Verbindungen, besonders schön bei den Platincyanverbindungen, bei Piperin, Murexid, Hydrochinin, Chrysamminsauren Salzen, bei Teträthylammoniumtrijodid, bei schwefelsaurem Jodchinin etc. Die letztere Verbindung (Herapathit) besitzt unter anderm so starkes Polarisationsvermögen, dass sie statt des Turmalins angewandt werden kann. Alle diese Erscheinungen stehen indessen zu vereinzelt da und lassen namentlich noch keinerlei Zusammenhang mit chemischen Eigenschaften erkennen, als dass sie hier ausführlich erörtert werden können. 515.

Circularpolarisation. Viele organische Verbindungen besitzen in hohem Grade das Vermögen, die Polarisationsebene zu drehen. Es wird später gelegentlich einzelner Subsstanzen, welchen diese Eigenschaft zukommt, darauf besonders aufmerksam gemacht werden (vgl. Weinsäure, Aepfelsäure, Asparagin, Camphorsäure, Chinabasen etc.); auch die Verwendung dieser optischen Eigenschaft als analytische Methode wird später gelegentlich des Zuckers (optische Sacharimetrie) besprochen werden. Hier muss nur im Allgemeinen darauf hingewiesen werden, dass zwischen dem optischen Drehungsvermögen und der Krystallform ein merkwürdiger Zusammenhang stattzufinden scheint. Man hat nämlich gefunden, dass nahezu alle optisch wirksamen Substanzen in hemiedrischen Formen krystallisiren und dass in den Fällen, in welchen zwei optisch wirksame Modificationen existiren, eine rechts- und eine linksdrehende, die Krystalle meistens nicht congruente Hemiedrie zeigen. Indessen scheint 516.

diese Regel kein allgemein gültiges Gesetz, wenigstens hat man bei dem amylschwefelsauren Baryt, obgleich er Drehungsvermögen besitzt, bis jetzt keine hemiedrischen Formen nachweisen können und man hat umgekehrt beobachtet, dass der ameisensaure Strontian Krystalle liefert, welche sogar nicht congruente Hemiedrie zeigen, während er auf die Polarisationsebene nicht drehend wirkt.

517. Merkwürdig ist noch, dass Körper von gleicher chemischer Zusammensetzung und gleichen chemischen Eigenschaften in optisch verschiedenen Modificationen existiren. So gibt es eine optisch wirksame und eine optisch unwirksame Aepfelsäure. Für die Weinsäure existiren sogar ausser der optisch unwirksamen Modification zwei optisch verschiedene wirksame Modificationen, von welchen die eine eben so weit nach rechts ablenkt als die andere nach links dreht. Diesen beiden wirksamen Modificationen entspricht dann bei den Krystallen eine ungleiche Stellung der nicht congruent hemiedrischen Flächen. Es ist früher schon auf diese eigenthümliche Verschiedenheit der physikalischen Eigenschaften bei völliger oder wenigstens fast vollständiger Gleichheit der chemischen Eigenschaften aufmerksam gemacht worden (§. 321). In manchen Fällen ist es gelungen, die eine dieser Modificationen durch chemische Metamorphosen in die andere überzuführen.

518. Alle diese Körper zeigen die Eigenschaft der Circularpolarisation nicht nur in festem Zustand (wie dies bei dem Quarze der Fall ist), sie behalten sie auch bei in ihren Lösungen. Man kennt sogar Flüssigkeiten, die optisches Drehungsvermögen besitzen, z. B. Terpentinöl und andere ätherische Oele, Nicotin, Amylalkohol etc.; ja man hat bei dampfförmigen Körpern, bei dem Dampf des Terpertinöls, noch eine merkliche Wirkung auf das polarisirte Licht beobachtet. Man kennt endlich Flüssigkeiten in optisch wirksamen und optisch unwirksamen Modificationen; man erhält z. B. nach Wurtz aus dem optisch wirksamen Amylalkohol eine optisch wirksame Capronsäure, welche chemisch identisch ist mit der optisch unwirksamen Capronsäure aus Cocosnussöl.

519. Man ist bis jetzt nicht im Stande sich über die Ursache dieses Phänomens die geringste Rechenschaft zu geben. Fände sich das Drehungsvermögen nur bei festen Körpern, so könnte man die Ursache in der Art der Krystallisation, etwa in hemiedrischer Form der Krystallmolecüle suchen, da aber Lösungen, Flüssigkeiten und selbst Gase dasselbe Verhalten zeigen, so muss man das Drehungsvermögen für eine den Molecülen selbst inhärirende Eigenschaft halten; dafür spricht unter anderen auch noch die Erfahrung, dass optisch wirksame Körper diese Eigenschaft durch ganze Reihen von chemischen Umwandlungsproducten beibehalten; dass z. B. das Drehungsvermögen des Camphers sich in der Camphorsäure und selbst in der Aethyl- und Methylcamphorsäure wiederfindet, dass der Traubenzucker sein Drehungsvermögen in der Verbindung mit Kochsalz beibehält etc. —

520. Es ist oben erwähnt worden, dass die optisch und in Stellung der hemiedrischen Flächen entgegengesetzten Modificationen derselben Substanz sich chemisch

gleich oder fast gleich verhalten. Es muss noch zugefügt werden, dass nach Untersuchungen von Pasteur, dem die Wissenschaft fast alle Thatsachen verdankt, die über diese merkwürdigen Eigenthümklichkeiten bekannt sind, die optische Verschiedenheit doch in manchen Fällen auch andere Verschiedenheiten zur Folge hat, die sich wunderbarerweise nur in dem Verhalten zu andern optisch wirksamen Körpern zeigen. So verhalten sich z. B. die optischen und krystallographischen Gegensätze der Weinsäure gegen optisch unwirksame Körper völlig gleich. Bei Verbindungen mit optisch wirksamen Körpern dagegen zeigt sich eine geringe Verschiedenheit der Löslichkeit, eine Verschiedenheit des Krystallwassergehalts etc. Bisweilen bildet die eine Modification eine Verbindung, die die andere nicht zu bilden im Stande ist. So verbindet sich das rechtsdrehende saure weinsaure Ammoniak mit dem optisch wirksamen sauren äpfelsauren Ammoniak zu einem krystallisirenden Doppelsalze, während das linksdrehende saure weinsaure Ammoniak diese Verbindung nicht bildet. Das Asparagin bildet mit der entsprechenden Weinsäure eine schöne krystallisirende Verbindung, mit der linksdrehenden eine syrupartige nicht krystallisirende Flüssigkeit.

Specieller Theil.

Cyanverbindungen.

Radical: Cyan = ΘN = Cy.

521. Es ist schon wiederholt darauf aufmerksam gemacht worden (§§. 248, 392, 300), dass in den Cyanverbindungen je nach den Metamorphosen, die man gerade betrachtet, verschiedene Radicale angenommen werden können. In vielen Metamorphosen bleibt die Gruppe: ΘN unzersetzt und wird durch doppelten Austausch in andere Verbindungen übertragen. In andern Reactionen dagegen, namentlich dann, wenn günstige Bedingungen zur Bildung von Ammoniak vorhanden sind, erleidet diese Atomgruppe Zersetzung, indem der Stickstoff in Form von Ammoniak austritt, während der Kohlenstoff in Verbindungen anderer Radicale übergeführt wird. Die erste Gruppe von Metamorphosen findet ihren Ausdruck in der Annahme des Radicals Cyan; nach den andern erscheinen die Cyanverbindungen als amidartige Verbindungen der Ameisensäure, Kohlensäure, Oxalsäure etc.

Im Folgenden sind die Cyanverbindungen aus früher (§. 392) erörterten Gründen nach der ersten Betrachtungsweise zusammengestellt.

Typische Uebersicht der einfacheren Cyanverbindungen.

Wasserstofftyp.	Wassertyp.	Ammoniaktyp.
ΘN.H Cyanwasserstoff. (Blausäure.)	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ Cyansäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ Cyanamid.
ΘN.ΘN Cyan.	$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ H\end{matrix}\right\}S$ Sulfocyansäure.	
ΘN.Cl Cyanchlorid. (Chlorcyan.)		

Die Zahl der Cyanverbindungen wird noch dadurch vermehrt, dass für Verbindungen der verschiedenen Typen *polymere* Modificationen existiren (§. 313). Man kennt namentlich Körper von dreifacher Moleculargrösse, in welchen gewissermassen die Gruppe: $3\Theta N = \Theta_3N_3$ die Rolle eines dreiatomigen Radicales spielt.

$\Theta_3N_3 . Cl_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3N_3\\ H_3\end{matrix}\right\} \Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3N_3\\ H_3\\ H_3\end{matrix}\right\} N_3$
Cyanurchlorid. (Festes Chlorcyan.)	Cyanursäure.	Cyanuramid. (Melamin.)

Geschichtliche Notizen. Die erste Cyanverbindung, das Berlinerblau, 522.
wurde, nach *Stahl's* Mittheilung (1731) etwa 1704 von *Diesbach* und *Dippel* durch Zufall entdeckt, als ersterer Cochenille-Lack mittelst eines Kalis, welches *Dippel* zur Reinigung des nach ihm benannten Thieröls gedient hatte, darstellen wollte. Die Methode der Darstellung wurde 1724 von *Woodward* veröffentlicht. *Macquer* entdeckte 1752 das Blutlaugensalz; der Eisengehalt dieses Salzes wurde von *Baumé* 1773 nachgewiesen und von *Berthollet* 1787 als wesentlich erkannt. Die Blausäure wurde 1782 von *Scheele* entdeckt, ihre Zusammensetzung von *Berthollet* ermittelt. Sie wurde von *Prout*, *Porret* und *Ittner* genauer untersucht, der letztere erhielt sie 1809 in reinem Zustand als Gas. *Gay-Lussac* erhielt sie 1811 flüssig; 1814 entdeckte er das Cyan, welches er schon für das Radical der Cyanverbindungen ansah und mit dem Namen *Cyanogène* bezeichnete.

Vorkommen von Cyanverbindungen. Cyanverbindungen finden sich 523.
nur sehr wenig fertig gebildet in der Natur. Salze der Sulfocyansäure hat man im Speichel des Menschen, des Schafes etc. nachgewiesen (*Gmelin*). Die bitteren Mandeln, die Kerne der Pfirsiche, Kirschen etc., die Blüthen der Schlehe, die Blätter des Kirschlorbeers und überhaupt Kerne, Blüthen, Blätter und sonstige Theile der Pflanzen aus der Familie der Amygdaleen, liefern bei Destillation mit Wasser neben andern Producten Blausäure. Für die meisten dieser Pflanzentheile ist es nachgewiesen, für die andern wenigstens wahrscheinlich, dass sie die Blausäure nicht als solche enthalten, dass diese vielmehr ein Zersetzungsproduct des in den Pflanzen vorkommenden Amygdalin's ist. Das ätherische Senföl enthält den Sulfocyansäureäther des Allylalkohols.

Bildung von Cyanverbindungen. 1) Der freie Stickstoff (der Luft 524.
z. B.) ist fähig, wenn er mit einem stark glühenden Gemenge von Kalium und Kohle oder mit einem bis zur Weissgluth erhitzten Gemenge von Kali oder kohlensaurem Kali und Kohle zusammenkommt, Cyankalium zu bilden. 2) Die Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs liefern unter ähnlichen Bedingungen weit leichter Cyanverbindungen. So entsteht z. B. beim Verpuffen eines Gemenges von Salpeter mit Weinstein oder essigsaurem Kali Cyankalium. Viele, selbst stickstofffreie organische Verbindungen liefern bei Destillation mit Salpetersäure Cyanwasserstoff. 3) Ammoniak über glühende Kohle geleitet bildet Cyanammonium, ebenso ein Gemenge von Kohlenoxyd und Ammoniak in Berührung mit glühendem Platinschwamm. Wird Ammoniak über ein glühendes Gemenge von kohlensaurem Kali und Kohle geleitet, oder wird Salmiak mit kohlensaurem Kali und Kohle oder

auch mit weinsaurem Kali geglüht, so entsteht Cyankalium. 4) Der Stickstoff stickstoffhaltiger organischer Substanzen bildet Cyankalium, wenn man diese mit Kalium erhitzt (vgl. §. 19. Reaction auf Stickstoff) oder wenn man diese Substanzen oder die aus ihnen bereitete stiskstoffhaltige Kohle mit kohlensaurem Kali glüht. 5) Die Ammoniaksalze der Ameisensäure und der Oxalsäure und ebenso die Amide der Oxalsäure und der Kohlensäure liefern beim Erhitzen für sich oder mit wasserentziehenden Substanzen unter Verlust von Wasser: Cyanwasserstoff, Cyan oder Cyansäure.

Zur Darstellung der Cyanverbindungen im Grossen wird durch Glühen stickstoffhaltiger Thiersubstanzen (Horn, Wolle, Leder etc.) oder der aus solchen Substanzen erhaltenen Kohle mit kohlensaurem Kali zunächst Cyankalium (= ƟNK) dargestellt und dieses dann, durch Behandeln mit Eisen oder einer Eisenverbindung in Blutlaugensalz (Ferrocyankalium = $Ɵ_3N_3FeK_2$) übergeführt, aus welchem dann die übrigen Cyanverbindungen dargestellt werden.

Die Bildung des Cyankaliums aus dem Stickstoff der Luft ist im fabrikmässigen Betrieb versucht, aber als nicht rentabel wieder aufgegeben werden.

Cyanverbindungen des Wasserstofftyps.

Cyanwasserstoff (Cyanwasserstoffsäure, Blausäure) = ƟNH = CyH.

525. **Der Cyanwasserstoff wird durch doppelte Zersetzung aus Cyanmetallen erhalten. Freies Cyan mit freiem Wasserstoff gibt keinen Cyanwasserstoff.**

Von theoretischem Interesse ist die Bildung von Cyanwasserstoff beim Erhitzen von ameisensaurem Ammonium auf 200°:

$$ƟH(NH_4)Ɵ_2 = ƟHN + 2H_2Ɵ$$

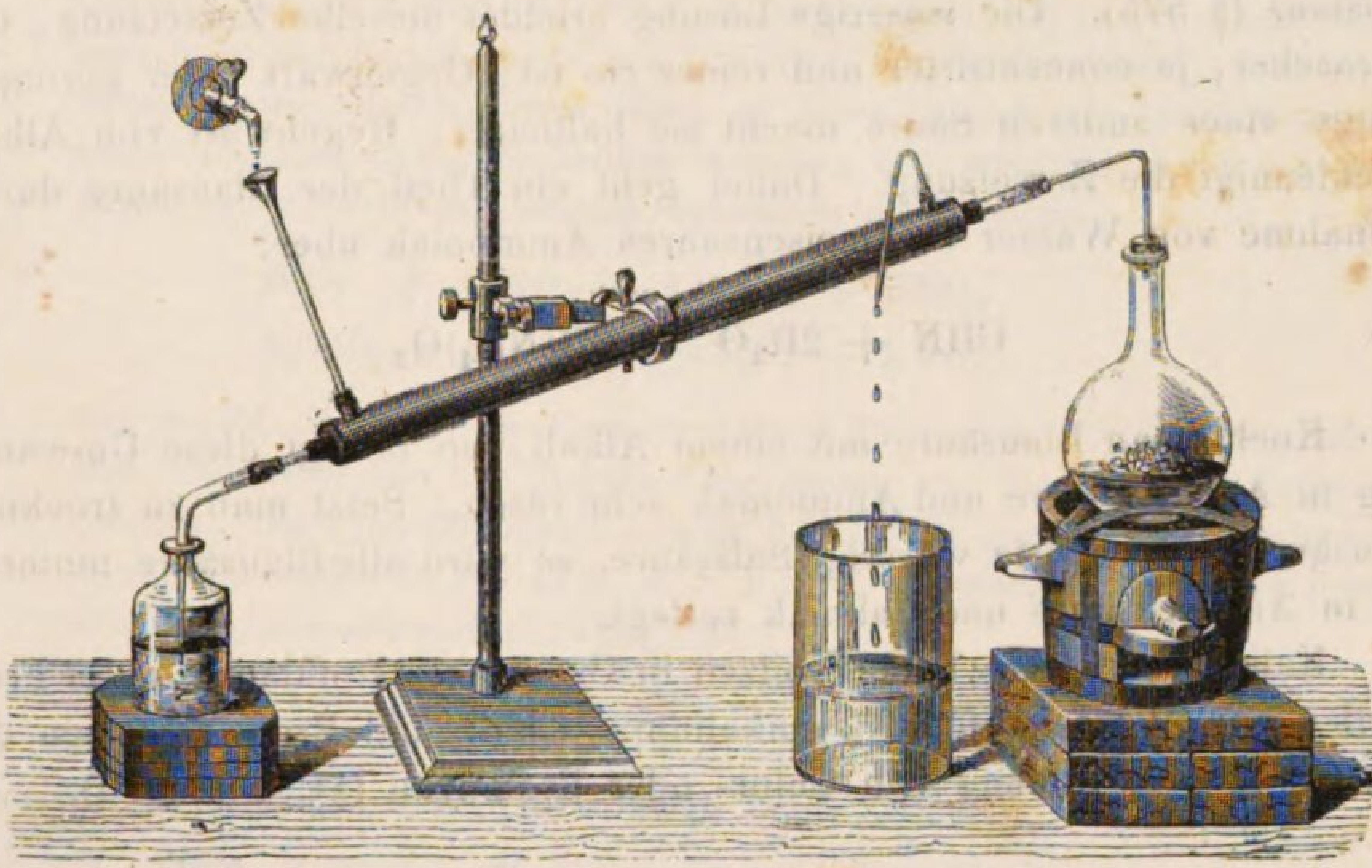
Trockne Cyanwasserstoffsäure kann direct durch Zersetzung von trocknem Cyanquecksilber mit trockner Salzsäure (Gay-Lussac) oder mit Schwefelwasserstoff (Vauquelin) erhalten werden; wässriger Blausäure kann man durch Chlorcalcium das Wasser entziehen.

Wässrige Blausäure kann durch Destillation von Cyankalium mit Schwefelsäure dargestellt werden, oder auch durch Zusatz von Weinsäure zu Cyankalium (4 Th. Cyankalium, 9 Th. Weinsäure, 60 Th. Aq.), dabei scheidet sich das weinsaure Kali fast vollständig aus, so dass die Blausäure abgegossen werden kann (Clarke). Gewöhnlich bereitet man die Blausäure durch Destillation von Blutlaugensalz (vgl. §. 542) mit verdünnter Schwefelsäure. Dabei wird etwa die Hälfte des im Blutlaugensalz enthaltenen Cyans als Blausäure gewonnen.

$$2\ Cy_6Fe_2K_4 + 3\ SƟ_4H_2 = 6\ CyH + Cy_6Fe_4K_2 + 3\ SƟ_4K_2$$

Die andere Hälfte des Cyans bleibt, neben schwefelsaurem Kali, in Verbindung mit allem Eisen und einem Theil des Kaliums als weisser, an der Luft rasch blauwerdender pulverförmiger Rückstand (Ferrocyaneisenkalium §. 544) zurück. Bei lang fortgesetztem Kochen wird dieses Pulver theilweise zersetzt und dadurch etwas mehr aber weniger reine Blausäure erhalten. Die Ausscheidung dieses Pulvers veranlasst heftiges Stossen und stossweises Ueberdestilliren; da dabei die

Dämpfe schwer verdichtet werden, ist es zweckmässig, das Ende des Kühlrohrs durch Eintauchen in Wasser oder die schon überdestillirte Blausäure abzuschliessen. Die ersten Theile des Destillats sind reine und sehr concentrirte Blausäure.



Zweckmässige Verhältnisse: 1) Für concentrirte Säure: 10 Th. grob gepulvertes Blutlaugensalz, 6 Th. englische Schwefelsäure, 14 Th. Wasser (Wöhler). 2) Für verdünntere Säure: 10 Th. Blutlaugensalz, 6 Th. Schwefelsäure, 30—40 Th. Wasser (Gmelin). Die direct erhaltene Blausäure enthält stets etwas Schwefelsäure und meist etwas Ameisensäure; beide können durch Rectification über Magnesia entzogen werden. Dies geschieht jedoch selten, weil die reine Blausäure sich in wässriger Lösung sehr rasch zersetzt, während sie durch eine Spur einer anderen Säure haltbarer wird.

Eigenschaften. Die trockne Blausäure ist eine farblose Flüssigkeit; spec. Gew. 0,7058 bei + 7°; sie siedet bei 26°,5 und erstarrt bei — 15°; lässt man einen Tropfen an einem Glasstab rasch verdunsten, so erstarrt ein Theil. Sie löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, die Lösung ist leichter als Wasser; auch mit Alkohol ist sie mischbar.

Die trockne Blausäure sowie die concentrirte wässrige Lösung brennt mit schwach violett gefärbter Flamme. Die Blausäure riecht eigenthümlich, an bittere Mandeln erinnernd. In geringer Menge eingeathmet erzeugt sie ein eigenthümliches Kratzen im Schlunde, in grösserer Schwindel. Sie ist äusserst giftig *), das Einathmen der Dämpfe von wasser-

*) Scheele, der Entdecker der Blausäure, übersah die giftige Eigenschaft derselben. Er stellte die Blausäure dar, indem er Cyanquecksilber mit Schwefelsäure und Eisenfeile schüttelte, bis die Flüssigkeit nicht mehr metallisch schmeckt etc.

freier oder von sehr concentrirter wässriger Blausäure tödtet augenblicklich.

Die reine Blausäure ist nicht haltbar. Selbst in trocknem Zustand zersetzt sie sich bald unter Bildung von Ammoniak und einer braunen Substanz (§. 575). Die wässrige Lösung erleidet dieselbe Zersetzung, um so rascher, je concentrirter und reiner sie ist; Gegenwart einer geringen Menge einer anderen Säure macht sie haltbarer, Gegenwart von Alkali beschleunigt die Zersetzung. Dabei geht ein Theil der Blausäure durch Aufnahme von Wasser in ameisensaures Ammoniak über:

$$\text{ƟHN} + 2H_2\Theta = \text{ƟH}(NH_4)\Theta_2$$

Kocht man Blausäure mit einem Alkali, so erfolgt diese Umwandlung in Ameisensäure und Ammoniak sehr rasch. Setzt man zu trockner Blausäure concentrirte wässrige Salzsäure, so wird alle Blausäure momentan in Ameisensäure und Salmiak zerlegt.

Kalium verbrennt beim Erhitzen in Cyanwasserstoffdampf unter Freiwerden von Wasserstoff zu Cyankalium. Chlor und Brom zersetzen die Blausäure unter Bildung von Chlor- oder Bromcyan (§§. 566, 570).

Nachweis und quantitative Bestimmung der Blausäure.

526. Qualitative Reactionen: 1) Man macht die zu prüfende Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch, setzt an der Luft oxydirte Eisenvitriollösung zu und dann so viel Salzsäure bis das vom Kali gefällte Eisenoxydoxydul gelöst ist. War Cyanwasserstoff vorhanden, so bleibt Berlinerblau (§. 563) ungelöst oder man erhält eine blaugrüne, bisweilen sogar nur gelbgrüne Lösung, aus welcher sich beim Stehen, selbst bei sehr geringen Mengen von Cyanwasserstoff, blaue Flocken absetzen. 2) Man dampft die blausäurehaltige Flüssigkeit mit etwas mehrfach Schwefelammonium zur Trockne, löst in Wasser und setzt Eisenchloridlösung zu. Die geringste Spur von Blausäure gibt hinlänglich Sulfocyanammonium, um mit dem Eisensalz eine intensiv rothe Färbung hervorzubringen (§. 584). 3) Weniger charakteristisch (weil Jodwasserstoff dieselbe Reaction zeigt), ist die folgende Reaction (Lasseigne). Man macht mit Kalilauge alkalisch, setzt Kupfervitriollösung zu und dann etwas Salzsäure. Das Kupferoxyd wird gelöst; war Blausäure vorhanden, so bleibt ein weisses Pulver von Kupfercyanür (§. 537).

Bei gerichtlichen Untersuchungen hat man erst durch Destillation der zu prüfenden Substanz mit sehr verdünnter Schwefelsäure die Cyanwasserstoffsäure abzuscheiden. Nimmt man diese Destillation im Wasserbad vor, so hat man nicht zu fürchten, dass die überdestillirte Blausäure aus Blutlaugensalz oder einem andern nicht giftigen Cyanmetall herrühre, weil diese Salze unter diesen Umständen nicht zersetzt werden (Thaulow).

Quantitative Bestimmung. 1) Man fällt die mit Salpetersäure angesäuerte Flüssigkeit mit salpetersaurem Silber und wägt den getrock-

neten Niederschlag von Cyansilber (§. 536). 2) Man schüttelt die Cyanwasserstoff enthaltende Flüssigkeit mit einer gewogenen Menge von Quecksilberoxyd und wägt das ungelöste Quecksilberoxyd zurück (Ure). Die Methode ist ungenau, weil das Cyanquecksilber einen Ueberschuss von Quecksilberoxyd auflöst (§. 538). 3) Sehr genau und in der Ausführung einfach ist die Titrirmethode von Liebig. Sie beruht darauf, dass beim Zufügen von salpetersaurem Silber zu einer Lösung von Cyankalium zunächst lösliches Cyansilberkalium entsteht, aus welchem durch weiteren Zusatz der Silberlösung weisses Cyansilber gefällt wird:

$$2KCy + AgN\Theta_3 = AgKCy_2 + KN\Theta_3$$
$$AgKCy_2 + AgN\Theta_3 = 2AgCy + KN\Theta_3$$

Man macht demnach die blausäurehaltige Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch und setzt von der titrirten Silberlösung zu, bis bleibende Trübung entsteht. Die Probeflüssigkeit enthält 6,3 Gramm geschmolzenes salpetersaures Silberoxyd in 100 C. C. m.; 1 C. C. m. entspricht demnach 0,002 Gramm Cyanwasserstoff (Liebig)*).

Verbindungen des Cyanwasserstoffs mit Chloriden. (Wöhler 1847). Der Cyanwasserstoff vereinigt sich direct mit einigen Chloriden, z. B. mit Titanchlorid, Eisenchlorid, Antimonchlorid zu krystallisirbaren Verbindungen. 527.

$$[TiCl_2 + CyH; \quad Fe_2Cl_3 + 2CyH; \quad SbCl_5 + 3CyH].$$

Cyanmetalle.

Syn. Cyanide, blausaure Salze.

Der Wasserstoff der Blausäure kann durch Metalle ersetzt werden; 528.
aber die Blausäure besitzt nicht eigentlich den Charakter einer Säure, es sind z. B. gerade die Cyanide der sonst stärksten Basen am wenigsten beständig und schon durch die schwächsten Säuren z. B. Kohlensäure zersetzbar, während andere Cyanide eine grosse Beständigkeit zeigen.

Die Bildung einzelner Cyanide ist schon oben (§. 525) besprochen. Manche können durch Einwirkung des Metalls (K, Na etc.) auf Cyanwasserstoff, andere durch Einwirkung wässriger Blausäure auf das Metalloxyd ($Hg\Theta$, $Ag_2\Theta$) oder das Hydrat ($KH\Theta$) erhalten werden; die meisten hat man durch doppelte Zersetzung aus andern Cyaniden dargestellt.

Die Cyanmetalle entsprechen in ihrer Zusammensetzung im Allgemeinen den Chloriden. Aber ausser den einfachen Cyaniden, d. h. denjenigen, die nur ein Metall enthalten, existirt noch eine grosse Anzahl von Doppelcyaniden, d. h. von Cyanmetallen, die gleichzeitig mehrere Metalle enthalten.

*) Vergl. auch: Mohr, Lehrbuch der chemisch-analytischen Titrirmethode. II. S. 2. —

Die folgende Tabelle gibt die Formeln der wichtigsten Cyanide und Doppelcyanide. Die Spalte 1 enthält die einfachen Cyanide, in Spalte 2 sind die Doppelcyanide als Doppelsalze, d. h. als additionelle Verbindungen verschiedener einfacher Cyanide geschrieben; Spalte 3 gibt die empirischen Formeln der Doppelcyanide.

I. Cyanide.	II. Doppelcyanide.	III.
K Cy	—	
Zn Cy	Zn Cy + KCy	K, Zn, Cy_2
Cd Cy	Cd Cy + KCy	K Cd, Cy_2
Ni Cy	Ni Cy + KCy	K Ni, Cy_2
Ag Cy	Ag Cy + KCy	K Ag, Cy_2
Hg Cy_2 †)	—	—
Au Cy	Au Cy + KCy	K Au, Cy_2
—	Au Cy_3 + KCy	—
Cu_2 Cy	Cu_2 Cy + KCy	K cu, Cy_2 *)
—	Cu_2 Cy + 3KCy	—
—	Pt Cy + KCy	K, Pt Cy_2
—	Pt_2 Cy_3 + 2KCy	K_2Pt pt_2 Cy_5 **)
Fe Cy	Fe Cy + 2KCy	K_4, Fe_2 Cy_6
—	Fe_2 Cy_3 + 3KCy	K_3, fe_3 Cy_6 ***)
Co Cy	Co_2 Cy_3 + 3KCy	K_3, co_3 Cy_6
—	Cr_2 Cy_3 + 3KCy	K_3, cr_3 Cy_6
—	Mn_2 Cy_3 + 3KCy	K_3 mn_3, Cy_6

Allgemeine Charakteristik der Cyanide.

529. **Einfache Cyanide.** Die Cyanalkalien sind in Wasser sehr löslich, sogar zerfliesslich; die wässrige Lösung zersetzt sich selbst in der Kälte, rasch beim Erhitzen unter Bildung von Ameisensäure und Ammoniak. Sie riechen stets nach Blausäure, die schon durch die Kohlensäure der Luft ausgetrieben wird. In trocknem Zustand können sie ohne Zersetzung erhitzt werden; sie sind leicht schmelzbar und in starker Glühhitze unzersetzt flüchtig. Bei Gegenwart von Sauerstoff oder von Metalloxyden geglüht gehen sie in cyansaure Salze über.

†) Hg = 200.

*) cu = 1/2 Cu.

**) pt = 1/2 Pt.

***) fe = 2/3 Fe; co = 2/3 Co; cr = 2/3 Cr; mn = 2/3 Mn.

Die Cyanide der alkalischen Erden sind noch wenig untersucht*). Sie sind weniger löslich als die Cyanalkalien; von Kohlensäure leicht zersetzbar.

Die Cyanide der schweren Metalle sind, mit Ausnahme des Cyanquecksilbers, in Wasser unlöslich. In trocknem Zustand erhitzt erleiden sie sämmtlich Zersetzung meist unter Entwicklung von Cyan; dabei bleibt entweder Metall (z. B. Hg) oder ein Gemenge von Metall mit Paracyanmetall (z. B. Ag, Zn, Cu); häufig Kohlenstoffmetall (z. B. Fe). — Erhitzt man die Cyanmetalle mit Wasser auf 280°, so werden sie zersetzt unter Bildung von Metalloxyd neben ameisensaurem und kohlensaurem Ammoniak; bei Cyansilber und Cyanquecksilber entsteht Metall, neben kohlensaurem Ammoniak **).

Gegen Säuren verhalten sich die Cyanide sehr verschieden. Während die Cyanalkalien durch verdünnte Säuren und selbst durch Kohlensäure zersetzt werden, zeigen die Cyanide der schweren Metalle häufig eine grössere Beständigkeit. Einzelne, z. B. Cyanblei, Cyanzink etc. werden von den stärkeren Mineralsäuren selbst in verdünntem Zustand zerlegt unter Freiwerden von Blausäure; andere, wie Cyansilber und Cyanquecksilber werden von den s. g. Sauerstoffsäuren (Salpetersäure, Schwefelsäure) in verdünntem Zustand nicht angegriffen, von Salzsäure und von Schwefelwasserstoff dagegen leicht zersetzt; noch andere (Cyaneisen, Cyangold) widerstehen selbst den stärkeren Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure, Salzsäure) wenn diese nicht allzu concentrirt, sogar in der Siedehitze.

Doppelcyanide. Die unlöslichen Cyanide der schweren Metalle 530. lösen sich, zum Theil mit grosser Leichtigkeit, in den Lösungen der Cyanalkalien. Aus diesen Lösungen werden dann durch Krystallisation Doppelverbindungen der betreffenden Cyanide, s. g. Doppelcyanide erhalten.

Die Eigenschaften dieser Doppelcyanide sind sehr verschieden. Bis zu einem gewissen Grade finden sich in ihnen die Eigenschaften der sie zusammensetzenden einfachen Cyanide wieder.

Beim Erhitzen zerfallen sie meist wie Gemenge der beiden einfachen Cyanide es thun würden. So gibt z. B. das Ferrocyankalium unter Entwicklung von Stickstoff Cyankalium und Kohleneisen, das Ferrocyankupfer gibt ein Gemenge von Kupfer, Paracyankupfer und Kohlenstoffeisen etc.

Mit Wasser auf 280° erhitzt zeigen sie ein entsprechendes Verhalten. Ferrocyankalium und Ferricyankalium z. B. zersetzen sich vollständig zu ameisensaurem Kali, kohlensaurem Ammoniak und oxydirtem Eisen. (Reynoso).

*) Vgl. C. Schulz, Jahresbericht. 1856. 436.

**) Vgl. Reynoso, Ann. Chem. Pharm. LXXXIII. 103. — Jahresbericht. 1852. 320.

531. Gegen Säuren zeigen die Doppelcyanide sehr ungleiche Beständigkeit. Das Alkalimetall wird stets mit Leichtigkeit entzogen und durch Wasserstoff ersetzt. Bei vielen Doppelcyaniden geschieht dies, ohne dass dadurch das Molecül zerstört wird; z. B.:

$$Cy_6Fe_2K_4 + 4HCl = Cy_6Fe_2H_4 + 4KCl$$

bei andern dagegen entweicht Cyanwasserstoff, während sich Cyanid des schweren Metalls ausscheidet; z. B.:

$$Cy_2AgK + HN\Theta_3 = CyAg + CyH + KN\Theta_3$$

oder

$$Cy_2AgK + HCl = CyAg + CyH + KCl.$$

Ist das sich ausscheidende Cyanid des schweren Metalls durch die angewandte Säure zersetzbar, so wird diese Zersetzung durch den Ueberschuss der Säure hervorgebracht:

$$Cy_2AgK + 2HCl = 2CyH + AgCl + KCl$$

$$2Cy_2ZnK + 2H_2S\Theta_4 = 2CyH + Zn_2S\Theta_4 + K_2S\Theta_4$$

im andern Fall dagegen bleibt der Ueberschuss der Säure ohne Wirkung; z. B.:

$$Cy_2AgK + 2HN\Theta_3 = CyAg + CyH + KN\Theta_3 + HN\Theta_3$$

Diese ungleiche Beständigheit der Doppelcyanide (die in der Uebersichtstabelle §. 528 Spalte III. durch die Stellung des Komma's angedeutet ist), hat die Veranlassung gegeben, zwei verschiedene Arten von Doppelcyaniden anzunehmen. Die leicht zersetzbaren Doppelcyanide, d. h. diejenigen, welche auf Zusatz einer Säure schon in der Kälte Cyanwasserstoff abgeben, betrachtet man als wirkliche Doppelsalze, d. h. als additionelle Verbindung der beiden einfachen Cyanide. In den schwer zersetzbaren Doppelcyaniden dagegen, also in denjenigen, welche auf Säurezusatz keinen Cyanwasserstoff entwickeln, bei denen vielmehr alles Cyan mit dem schweren Metall vereinigt bleibt, während nur das Alkalimetall gegen Wasserstoff ausgetauscht wird, nimmt man häufig zusammengesetzte metallhaltige Radicale an. Man nimmt also an, das schwere Metall sei mit dem Cyan enger verbunden und dieses so gebildete Radical habe, wie das Chlor, die Fähigkeit, sich mit Alkalimetallen zu Salzen zu vereinigen, aus welchen durch stärkere Säuren die Wasserstoffverbindung des zusammengesetzten Radicals abgeschieden werde. Nach dieser Ansicht erscheint z. B. das Blutlaugensalz, dessen empirische Formel: Cy_3FeK_2 ist, als die Kaliumverbindung des zusammengesetzten Radicals *) Ferrocyan $= Cy_3Fe = \Theta_3N_3Fe$, welches man häufig mit Cfy

*) Die Annahme der metallhaltigen Radicale, des Ferrocyans z. B. rührt von

bezeichnet. Dasselbe Salz wird von der anderen Ansicht als eine Doppelverbindung von Eisencyanür (= CyFe) mit Cyankalium betrachtet. Es ist also:

empirisch.	als Doppelsalz.	mit zusammenges. Radical.
$\Theta_3N_3FeK_2 = Cy_3FeK_2$;	$FeCy + 2KCy$;	Cy_3Fe,K_2 oder $Cfy.2K$.

Ebenso nimmt man häufig im rothen Blutlaugensalz das Radical: Ferricyan $= Cy_6Fe_2 = Cfdy = 2Cfy$ an; während die andere Ansicht dieses Salz als Doppelverbindung von Eisencyanid und Cyankalium betrachtet:

$$\Theta_6N_6Fe_2K_3 = Cy_6Fe_2K_3;\quad Fe_2Cy_3 + 3KCy;\quad Cy_6Fe_2,K_3 \text{ oder } Cfdy.3K.$$

Man überzeugt sich zunächst leicht, dass die Einwirkung der Säuren auf die verschiedenen Doppelcyanide in der ersten Phase der Zersetzung dieselbe ist; das Alkalimetall wird durch Wasserstoff ersetzt. Aber die so gebildete Cyanwasserstoffsäure bleibt in manchen Fällen mit dem Metallcyanid vereinigt, während sie sich in andern von ihm loslöst: 532.

$$CyNiK + HN\Theta_3 = NiCy + HCy + KN\Theta_3$$

$$Cy_3FeK_2 + 2HCl = \underbrace{FeCy + 2HCy} + 2KCl$$

Betrachtet man nun die Doppelzersetzungen, welche die verschiedenen Doppelcyanide erleiden, wenn man statt der Wasserstoffverbindungen (Säuren) Metallverbindungen (d. h. Salze) auf sie einwirken lässt z. B. die folgenden:

$$Cy_3FeK_2 + Cu_2S\Theta_4 = Cy_3FeCu_2 + K_2S\Theta_4$$

$$2Cy_2NiK + Cu_2S\Theta_4 = 2Cy_2NiCu + K_2S\Theta_4$$

$$Cy_2CdK + Pb\Theta_2H_3\Theta_2 = Cy_2CdPb + K\Theta_2H_3\Theta_2$$

so sieht man, dass das Zerfallen oder Vereinigtbleiben nicht eine charakteristische durch Verschiedenheit der Constitution veranlasste Verschiedenheit der Doppelcyanide ist; insofern dasselbe Doppelcyanid zerfällt, wenn man das Kalium durch Wasserstoff ersetzt, während die entstehenden Cyanide vereinigt bleiben, wenn statt des Wasserstoffs ein Metall eingeführt wird.

Dass die so entstehenden Metalldoppelcyanide den Säuren gegenüber wieder ungleiche Beständigkeit zeigen, insofern das Nickelkupfercyanid z. B. durch Säuren zersetzt wird, die das Eisenkupfercyanid nicht

Gay-Lussac her und ist später von Liebig weiter ausgebildet worden. Berzelius betrachtete alle Doppelcyanide als additionelle Doppelverbindungen verschiedener einfacher Cyanide. Graham schlug vor, in vielen Doppelcyaniden das Radical Prussian = 3 Cyan = Θ_3N_3 anzunehmen.

angreifen, beweist wiederum nicht für verschiedene Constitution, ist vielmehr nur bedingt durch die verschiedene Natur der betreffenden Metalle. Dies zeigt unter anderem der Umstand, dass das aus Ferrocyankalium und Eisenchlorid entstehende Ferrocyaneisen (Berlinerblau) von Säuren gar nicht angegriffen wird, während es einen Theil seines Eisens verlieren und nur den zurückhalten müsste, der im Radical Ferrocyan mit dem Cyan enger verbunden ist.

Auch der Umstand, dass in den schwer zersetzbaren Doppelcyaniden das schwere Metall nicht durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisbar ist, beweist nicht für Verschiedenheit der Constitution der Doppelcyanide. Es ist dies nur ein specieller Fall der ungleichen Beständigkeit, in welcher alle Arten von Uebergängen stattfinden. So wird aus den Doppelcyaniden durch Schwefelwasserstoff das Cadmium, Quecksilber und Silber leicht gefällt, das Eisen und Kobalt nicht, das Nickel, Kupfer, Zink und Mangan langsam und sehr unvollständig.

533. Gegen Alkalien zeigen die verschiedenen Doppelcyanide im Allgemeinen dasselbe Verhalten. Diejenigen, welche neben dem schweren Metall ein Alkalimetall enthalten, werden von Alkalien selbst beim Kochen nicht zersetzt; die leicht zersetzbaren so wenig wie die schwer zersetzbaren. So wird z. B. aus Cyansilberkalium durch Kalilauge kein Silberoxyd gefällt. Diejenigen Doppelcyanide, die nur schwere Metalle oder mehrere schwere Metalle enthalten, werden durch Alkalien so zersetzt, dass ein Theil des schweren Metalls entzogen und durch Alkalimetall ersetzt wird, so dass neben dem sich ausscheidenden Metalloxyd ein lösliches Doppelcyanid entsteht. Aber diese Zersetzungen zeigen gerade, dass nicht ein bestimmter Theil des Metalls mit dem Cyan enger gebunden ist. So gibt z. B. Ferricyaneisen mit Aetzkali nicht Ferricyankalium und Eisenoxydul, sondern Ferrocyankalium und Eisenoxydoxydul.

Gegen Quecksilberoxyd und schwefelsaures Quecksilberoxyd zeigen die Doppelcyanide, selbst die sonst beständigen, sehr geringe Beständigkeit. Selbst Blutlaugensalz und Berlinerblau werden, unter Bildung von Oxyden oder schwefelsauren Salzen des Eisens, vollständig in Cyanquecksilber übergeführt.

Es verdient noch besonders hervorgehoben zu werden, dass das von Säuren leicht zersetzbare Mangankaliumcyanid mit dem schwer zersetzbaren Ferricyankalium nicht nur völlig analoge Zusammensetzung zeigt, sondern dass beide Salze sogar isomorph sind.

Aus den angegebenen Beispielen geht deutlich genug hervor, dass die verschiedene Zersetzbarkeit der Doppelcyanide nicht durch verschiedene Constitution dieser Verbindungen, sondern nur durch die individuelle Natur der in ihnen enthaltenen Metalle veranlasst ist. Nichtsdestoweniger ist es geeignet, durch die Wahl der Namen an die mehr oder weniger grosse Beständigkeit zu erinnern und die schwer zersetzbaren Doppelcyanide mit den der Radicaltheorie entlehnten Namen: Ferrocyankalium,

Ferricyankalium u. s. w. zu bezeichnen, für die leicht zersetzbaren dagegen die Namen: Silberkaliumcyanid oder Cyansilberkalium zu gebrauchen. Ebenso ist es im Schreiben der Formeln innerhalb gewisser Betrachtungen, namentlich wenn es sich um einfache Salzzersetzungen handelt, bisweilen von Vortheil die abgekürzten Zeichen (Cfy, Cfdy etc.) in die Formeln einzuführen.

Endlich muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass alle diejenigen Cyanide, die mit verdünnten Säuren Cyanwasserstoff entwickeln, giftig sind, wie die Blausäure selbst; während die beständigeren Cyanide, d. h. diejenigen, die mit verdünnten Säuren keine Blausäure geben, nicht giftig sind.

Einzelbeschreibung der wichtigsten Cyanide.

Ammoniumcyanid. Cyanammonium. Der Cyanwasserstoff ver- 534.
einigt sich direct mit Ammoniak. Die Bildung von Ammoniumcyanid durch Ueberleiten von Ammoniakgas über glühende Kohle ist schon §. 525 erwähnt, sie findet vielleicht nach der Zersetzungsgleichung:

$$\text{Ȼ} + 2NH_3 = \text{Ȼ}N(NH_4) + H_2$$

statt, oder wahrscheinlicher:

$$3\text{Ȼ} + 4NH_3 = 2\text{Ȼ}N(NH_4) + \text{Ȼ}H_4$$

wenigstens ist von Kuhlmann das Auftreten von Grubengas nachgewiesen. Auch wenn man ein Gemenge von Kohlenoxyd und Ammoniak durch eine glühende Röhre leitet, entsteht Ammoniumcyanid:

$$\text{Ȼ}\Theta + 2NH_3 = \text{Ȼ}N(NH_4) + H_2\Theta$$

Zur Darstellung erhitzt man ein Gemenge von Kaliumcyanid, Quecksilbercyanid oder von getrocknetem Blutlaugensalz (3 Th.) mit Salmiak (2 Th.) im Wasserbad bei gut gekühlter Vorlage. Das Ammoniumcyanid krystallisirt in farblosen Würfeln, es siedet bei + 36°. Es ist in Wasser und Alkohol sehr löslich und zersetzt sich leicht unter Bildung einer braunen Materie.

Das Ammoniumcyanid zeigt eine Ausnahme vom Volumgesetz (§. 396). 1 Molecül entspricht nicht 2, sondern 4 Volumina Dampf (§. 411). Da sich Cyanwasserstoff direct mit Ammoniak verbindet, so kann man annehmen, dass der Dampf des Ammoniumcyanids ein Gemenge dieser beiden Körper ist und dass die Verbindung nur in fester Form existirt. Der sogenannte Siedepunkt ist dann die Zersetzungstemperatur der Verbindung (vgl. §. 404).

Kaliumcyanid. Cyankalium.

Die Bildung von Cyankalium aus Stickstoff, aus Ammoniak, aus den 535.
Oxyden des Stickstoffs und aus stickstoffhaltigen organischen Substanzen ist oben besprochen (§. 524). Aus dem Stickstoff der Luft erzeugtes Cyankalium findet sich häufig in Eisenhohöfen, bisweilen in beträchtlicher

Menge. Kaliumcyanid entsteht ferner durch Verbrennen von Kalium in Cyanwasserstoff oder in Cyangas. In Lösung erhält man es durch Sättigen wässriger Blausäure mit Kalilauge (so bereitet man reine Cyankaliumlösung zu analytischen Zwecken). Leitet man Cyanwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Kalihydrat, so scheidet sich krystallisirtes Kaliumcyanid aus. Reines Kaliumcyanid wird ferner erhalten, wenn man entwässertes Blutlaugensalz im Eisentiegel bis zur Kirschrothgluth erhitzt:

$$\mathrm{Cy_6Fe_2K_4 = 4KCy + 2CFe + N_2}$$

und die geschmolzene Masse (Gemenge von Kaliumcyanid und Kohleneisen) mit heissem Alkohol auszieht. Abgiessen des geschmolzenen Cyankaliums gelingt nur schwer, weil das Kohleneisen so leicht ist, dass es sich nur sehr langsam absetzt. Ausziehen mit Wasser ist nicht zulässig, weil dabei Blutlaugensalz regenerirt wird. Ein mit cyansaurem Kali verunreinigtes, aber für die meisten Zwecke verwendbares Cyankalium (s. g. Liebig'sches Cyankalium) wird durch Schmelzen von entwässertem Blutlaugensalz (8 Th.) mit kohlensaurem Kali (3 Th.) erhalten (vgl. §. 542):

$$\mathrm{Cy_6Fe_2K_4 + K_2C\Theta_3 = 5KCy + KCy\Theta + Fe_2 + C\Theta_2}$$

Das metallische Eisen setzt sich leicht zu Boden, so dass das geschmolzene Cyankalium abgegossen werden kann.

Das Kaliumcyanid krystallisirt aus alkoholischer Lösung oder bei langsamen Erkalten der geschmolzenen Masse in farblosen Würfeln. Es ist sehr löslich in Wasser, sogar zerfliesslich. In heissem Alkohol löst es sich in weit grösserer Menge als in kaltem. Es kann bei Luftabschluss erhitzt werden, ohne Zersetzung zu erleiden; es schmilzt leicht und verflüchtigt sich bei hohen Temperaturen. Schmilzt man es bei Luftzutritt, so geht es durch Sauerstoffaufnahme in cyansaures Kali über; ebenso beim Erhitzen mit Metalloxyden. (Es wird desshalb häufig, u. a. bei Löthrohrreactionen als Reductionsmittel angewandt.) Bei Gegenwart von Wasser zersetzt es sich schnell, besonders beim Erhitzen:

$$\mathrm{CNK + 2H_2\Theta = CHK\Theta_2 + NH_3}$$

ameisens. Kali.

Durch Säuren, selbst Kohlensäure wird es leicht zersetzt unter Entweichen von Cyanwasserstoff. (Es riecht desshalb stets nach Blausäure.)

Die wässrige Lösung des Kaliumcyanids gibt mit den Lösungen der meisten Metallsalze Niederschläge von Metallcyaniden (weiss: Zn, Cd, Ag; grün: Ni; fleischroth: Co; rothgelb: Eisenoxydul), die sich in einem Ueberschuss von Cyankaliumlösung, unter Bildung löslicher Doppelcyanide, mit mehr oder wenig grosser Leichtigkeit auflösen.

536. Sibercyanid. Weisser, dem Silberchlorid sehr ähnlicher Niederschlag; unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak, durch Salzsäure zersetzbar.

Zerfällt beim Erhitzen zu Cyan und Silber (mit Paracyansilber). — Das Silbercyanid löst sich leicht in Kaliumcyanid und bildet krystallisirbares Kaliumsilbercyanid $AgKCy_2$ (Cyansilber-Cyankalium). Aus der Lösung dieses Doppelcyanids wird das Silber weder durch Alkalien noch durch Chlormetalle gefällt. Die Lösung dient zur galvanischeu Versilberung.

Cyanide des Kupfers. In Kupfervitriollösung erzeugt Kaliumcyanid 537.
einen rothen Niederschlag von Kupfercyanid ($CuCy$); beim Kochen der Flüssigkeit geht dieser unter Entwicklung von Cyan in weisses Kupfercyanür (Cu_2Cy) über. Dieses weisse Salz entsteht auch, wenn man Kupferchlorür mit Cyanwasserstoff oder mit Kaliumcyanid fällt; oder wenn man zu Blausäure erst Kali, dann Kupfervitriollösung zusetzt und nachher mit Salzsäure ansäuert (Lasseigne's Reaction auf Blausäure §. 526). Das Kupfercyanür bildet mit Kaliumcyanid zwei krystallisirbare Doppelcyanide ($A = Cu_2Cy + KCy$; $B = Cu_2Cy + 3KCy$).

Quecksilbercyanid. Cyanquecksilber $HgCy_2$ *).

Quecksilberoxyd wird von kalter wässriger Blausäure leicht gelöst; 538.
bei überschüssigem Quecksilberoxyd entsteht, besonders leicht beim Erwärmen, ein basisches Cyanid ($Hg\Theta + HgCy_2$). Man bereitet das Quecksilbercyanid gewöhnlich durch Kochen von Blutlaugensalz (1 Th.) mit schwefelsaurem Quecksilberoxyd (2 Th.) und Wasser (8 Th.); oder durch Kochen von Berlinerblau (4 Th.) mit Quecksilberoxyd (3 Th.) und Wasser (40 Th.). Das Quecksilbercyanid krystallisirt in farblosen quadratischen Prismen, die sich in 8 Th. kaltem, leichter in heissem Wasser lösen und in Alkohol unlöslich sind. Beim Erhitzen zerfällt es in Cyan, Quecksilber und Paracyan. Von Salzsäure und von Schwefelwasserstoff wird es leicht zersetzt; verdünnte oder kalte Salpetersäure und Schwefelsäure sind ohne Wirkung; concentrirte Schwefelsäure zersetzt es beim Kochen.

Das Quecksilbercyanid verbindet sich mit Chloriden, Bromiden, Jodiden, mit salpetersauren Salzen etc. unter Bildung von meistens krystallisirbaren Doppelsalzen, die beispielsweise die folgende Zusammensetzung zeigen:

$HgCy_2 + KCy$	$HgCy_2 + KBr$	$HgCy_2 + KJ$
$HgCy_2 + NaCy$	$HgCy_2 + NaBr$	$HgCy_2 + NaJ + 2H_2\Theta$
$HgCy_2 + MgCl + 1H_2\Theta$	$HgCy_2 + BaBr + 3H_2\Theta$	$HgCy_2 + BaJ + 2H_2\Theta$
$HgCy_2 + BaCl + 2H_2\Theta$	$HgCy_2 + SrBr + 3H_2\Theta$	$HgCy_2 + SrJ + 3H_2\Theta$
$HgCy_2 + SrCl + 3H_2\Theta$		$HgCy_2 + CaJ + 3H_2\Theta$
$HgCy_2 + CaCl + 3H_2\Theta$	$HgCy_2 + AgN\Theta_3 + 2H_2\Theta$	$HgCy_2 + KCr\Theta_2$
$HgCy_2 + NiCl + 3H_2\Theta$		

Cyanide des Eisens.

Eisencyanür, $FeCy$. Kaliumcyanid erzeugt in Eisenoxydulsalzen einen 539.
gelbrothen Niederschlag von Eisencyanür, welches stets eine gewisse Menge von

*) $Hg = 200$, wenn $H = 1$; $\Theta = 16$.

Kaliumcyanid zurückhält (Fresenius). Das Eisencyanür löst sich leicht in Kaliumcyanid unter Bildung von Ferrocyankalium.

Setzt man eine Lösung von Kaliumcyanid zu Eisenchlorid, so entsteht anfangs kein Niederschlag, aber bald entwickelt sich Blausäure und es scheidet sich Eisenoxydhydrat aus. Das Eisencyanid (Fe_2Cy_3) scheint demnach nicht zu existiren.

540. **Kaliumferrocyanid. Ferrocyankalium. Gelbes Blutlaugensalz.** Kaliumeisencyanür etc. — $Cy_6Fe_2K_4$.

(Man gibt diesem Salz häufig die Formel Cy_3FeK_2; die Zusammensetzung einiger Ferrocyanide (vgl. §. 543) macht es wahrscheinlich, dass das Molecül durch die verdoppelte Formel $= Cy_6Fe_2K_4$ ausgedrückt werden muss, welche auch viele Metamorphosen des Kaliumferrocyanids in einfacherer Weise ausdrückt.)

Bildung. Das Kaliumferrocyanid entsteht, wie oben erwähnt, durch Einwirkung von gelöstem Kaliumcyanid auf Eisencyanür. Es entsteht auch, wenn wässriges Kaliumcyanid auf Eisenoxydul, kohlensaures Eisenoxydul, Schwefeleisen oder Schwefeleisenkalium (KFeS) einwirkt. Z. B.:

$$Fe_2S + 6KCy = K_4Fe_2Cy_6 + K_2S$$

Selbst metallisches Eisen wird von Cyankaliumlösung unter Bildung von Ferrocyankalium gelöst, indem entweder Sauerstoff aus der Luft aufgenommen oder, bei Luftabschluss, Wasserstoff ausgeschieden wird:

$$Fe_2 + 6KCy + H_2O + O = K_4Fe_2Cy_6 + 2KHO$$
$$Fe_2 + 6KCy + 2H_2O = K_4Fe_2Cy_6 + 2KHO + H_2$$

Das Kaliumferrocyanid entsteht auch durch Kochen von Berlinerblau mit einer Lösung von Kali oder kohlensaurem Kali.

541. Darstellung *). Das Blutlaugensalz wird fabrikmässig dargestellt, indem man stickstoffhaltige Thiersubstanzen oder die aus solchen Substanzen dargestellte Kohle unter Zusatz von Eisen in schmelzende Potasche einträgt, die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt und die Lösung krystallirt. Das Schmelzen geschieht bisweilen in s. g. Birnen, häufiger in schalenförmigen Flammöfen. Als Material dienen wesentlich Horn, Lederabfälle, wollene Lumpen, getrocknetes Blut etc. — Die Theorie der Fabrikation ist folgende. Beim Eintragen der stickstoffhaltigen Substanzen in die geschmolzene Potasche findet zunächst Verkohlung statt; ein Theil des Stickstoffs entweicht in Form von Ammoniak und resp. kohlensaurem Ammoniak, während ein anderer Theil und vielleicht auch Stickstoff des schon

*) Ueber Fabrikation des Blutlaugensalzes vgl. bes. Handwörterbuch der Chemie, 2te Aufl. II. 184. — Ferner: R. Hoffmann, Ann. Chem. Pharm. CXIII. 81. —

gebildeteten Ammoniaks Cyankalium erzeugt (§. 524). Gleichzeitig wird durch den Schwefel der Thiersubstanzen (vielleicht unter Verwendung eines Theiles von dem Schwefel, der sich in Form von schwefelsaurem Kali in der unreinen Potasche findet) Schwefelcyankalium (§. 584) Schwefelkalium, Schwefeleisen und Schwefeleisenkalium gebildet. Beim Auflösen der Schmelze wirkt dann das Kaliumcyanid auf das Schwefeleisen und das Schwefeleisenkalium zersetzend ein und es entsteht Blutlaugensalz. Durch Eindampfen und Erkaltenlassen der von dem Auslaugerückstand (Schwärze) getrennten Lauge erhält man eine Krystallisation von Rohsalz, aus welcher durch Umkrystallisiren Reinsalz erhalten wird. Die letzten Mutterlaugen werden eingetrocknet (Blaukali, Blausalz) und, mit Zusatz von Potasche, zu anderen Schmelzen verarbeitet.

Dass die Schmelze kein fertig gebildetes Blutlaugensalz, vielmehr Cyankalium enthält und dass das Blutlaugensalz erst während des Auslaugens gebildet werde, ist zuerst von Liebig behauptet, später mehrfach widersprochen worden, jetzt aber mit Sicherheit nachgewiesen. Es ist schon an sich einleuchtend, dass das Blutlaugensalz nicht in Temperaturverhältnissen entstehen kann, bei welchen es sich zersetzen würde, wenn es vorhanden wäre. Man kann ferner aus frischer Schmelze durch verdünnten Alkohol das Cyankalium so vollständig ausziehen, dass der ungelöste Theil mit Wasser kein Blutlaugensalz mehr bildet (Liebig). Endlich verhält sich die Schmelze, wenn man sie mit Alkohol und Essigsäure behandelt, genau wie ein Gemenge von Cyankalium und Eisen, d. h. sie wird unter Entweichen von Blausäure so vollständig zersetzt, dass der Rückstand beim Behandeln mit Wasser kein Blutlaugensalz mehr erzeugt; reines Blutlaugensalz wird in denselben Verhältnissen nicht angegriffen (Hoffmann).

Dass beim fabrikmässigen Betrieb nur ein verhältnissmässig kleiner Theil des Stickstoffs der Thiersubstanzen ($^1/_5$, im günstigsten Fall $^1/_3$) in Form von Blutlaugensalz gewonnen wird, ist durch mehrfache Ursachen veranlasst. Zunächst entweicht während des Eintragens der Thierstoffe in die geschmolzene Potasche ein beträchtlicher Theil des Stickstoffs in Form von Ammoniaksalzen. Dann wirkt das Wasser, welches in den Thiersubstanzen enthalten ist und bei ihrer Verkohlung erzeugt wird, und auch der Wasserdampf der Ofengase auf schon gebildetes Cyankalium zersetzend ein. Ferner kann der Sauerstoff der Ofengase und auch wohl der Sauerstoff des im angewandten Eisen (z. B. Hammerschlag) enthaltenen Oxyds schon gebildetes Cyankalium zu cyansaurem Kali verbrennen, welches in den Bedingungen des Ofens wenigstens nur zum kleinen Theil durch Kohle wieder zu Cyankalium reducirt wird, während der grössere Theil schon im Ofen oder beim Auslaugen der Schmelze zu kohlensaurem Kali und Ammoniak zerfällt. Einen beträchtlichen Verlust an Stickstoff veranlasst endlich die wesentlich durch den Schwefelgehalt der Thiersubstanzen veranlasste Bildung von Schwefelcyankalium. Das einmal gebildete Schwefelcyankalium wird zwar bei Versuchen im Kleinen, nicht aber oder wenigstens nur höchst unvollständig im Schmelzofen durch Eisen oder Kohle in Cyankalium übergeführt. Fast sämmtliches Schwefelcyankalium der Schmelze geht in die letzten Mutterlaugen über und wird beim Eindampfen und Einschmelzen derselben vollständig zersetzt, ohne Cyankalium zu bilden.

Das Kaliumferrocyanid krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen 542.
Quadratoktaedern, meist mit vorherrschender Endfläche. Diese sind, je nach der Reinheit oder je nach der Zeit des Krystallisirens, orangegelb und durchsichtig oder citronengelb und nur durchscheinend.

Es löst sich in 2 Th. siedendem und in 4 Th. kaltem Wasser und ist in Alkohol völlig unlöslich. Das krystallisirte Salz: $Cy_6Fe_2K_4 + 3H_2\Theta$, ist luftbeständig, es verliert bei 100° sein Krystallwasser. Das wasserfreie Salz ist ein weisses sehr hygroskopisches Pulver.

Es schmilzt kurz vor der Glühhitze und zersetzt sich dabei in Stickstoff, Kaliumcyanid und Kohleneisen

$$Cy_6Fe_2K_4 = 4KCy + 2\Theta Fe + N_2$$

Beim Zutritt des Sauerstoffs der Luft oder beim Schmelzen mit Metalloxyden geht das Cyankalium in cyansaures Kali über. Schmilzt man Blutlaugensalz mit kohlensaurem Kali, so wird kein Stickstoff entwickelt und man erhält ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali (Liebig'sches Cyankalium §. 535). Man kann sich von dieser Reaction Rechenschaft geben, indem man annimmt, das Blutlaugensalz zerfalle zunächst in Cyankalium, Cyan und Eisen:

$$Cy_6Fe_2K_4 = 4KCy + Cy_2 + Fe_2$$

das Cyan, statt frei zu werden, wirkt wie freies Cyan auf kohlensaures Kali ein, indem es Cyankalium und cyansaures Kali erzeugt (§. 572), so dass also schliesslich 5KCy auf 1CyKΘ entstehen:

$$Cy_6Fe_2K_4 + \Theta\Theta_3K_2 = 5KCy + 1KCy\Theta + Fe_2 + \Theta\Theta_2.$$

Kocht man Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure so entweicht Blausäure (§. 525); erwärmt man es dagegen mit concentrirter Schwefelsäure (dem 8—10fachen Gewicht), so entweicht Kohlenoxyd durch wenig Kohlensäure und schweflige Säure verunreinigt.

Die Zersetzung kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$Cy_6Fe_2K_4 + 6H_2\Theta + 6S\Theta_4H_2 = S\Theta_4Fe_2 + 2S\Theta_4K_2 + 3S\Theta_4(NH_4)_2 + 6\Theta\Theta.$$

Sie ist leicht verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass verdünnte Schwefelsäure aus Blutlaugensalz Cyanwasserstoff erzeugt, dass dieser durch Aufnahme von $2H_2\Theta$ in ameisensaures Ammoniak übergehen kann und dass Ameisensäure von conc. Schwefelsäure unter Wasseraustritt zu Kohlenoxyd wird. Bei Gegenwart der conc. Schwefelsäure nimmt die Blausäure im Moment des Freiwerdens nur halb so viel Wasser auf als zur Bildung von ameisensaurem Ammoniak nöthig ist und zerfällt direct zu Kohlenoxyd und Ammoniak:

$$\Theta NH + H_2\Theta = \Theta\Theta + NH_3.$$

Gleichzeitig wird ein Theil der Schwefelsäure zu schwefliger Säure reducirt; dabei geht etwas Kohlenoxyd in Kohlensäure und ein Theil des Eisenoxydulsalzes in Eisenoxydsalz über.

Durch Einwirkung oxydirender Substanzen (Chlor, Ozon etc.) entsteht aus Kaliumferrocyanid das Kaliumferricyanid (§. 548); durch Salpetersäure Nitroprussidverbindungen (§. 537).

543. Ferrocyanwasserstoffsäure. $\Theta_6N_6Fe_2H_4 = Cy_6Fe_2H_4$. (Porret 1814). Stärkere Mineralsäuren z. B. Salzsäure zeigen in der Kälte

mit Kaliumferrocyanid doppelte Zersetzung, durch welche das Kalium gegen Wasserstoff ausgetauscht wird.

Setzt man zu kalt gesättigter Ferrocyankaliumlösung starke Salzsäure, so scheidet sich die Ferrocyanwasserstoffsäure als weisses, rasch blau werdendes krystallinisches Pulver aus. Schüttelt man die Ferrocyankaliumlösung erst mit Aether, so fällt die Säure völlig farblos und färbt sich weit langsamer. Durch Auflösen des ausgepressten Niederschlags in Alkohol und Fällen mit Aether kann sie gereinigt, durch Ueberschichten der alkoholischen Lösung mit Aether in grossen Krystallen erhalten werden. Die Ferrocyanwasserstoffsäure nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, Sauerstoff auf, entwickelt Cyanwasserstoff und erzeugt ein blaues Pulver, welches mit gewöhnlichem Berlinerblau (§. 545) identisch ist (Reimann und Carius *).

Die Ferrocyanwasserstoffsäure ist eine starke Säure, sie zersetzt kohlensaure und essigsaure Salze. Sie ist vierbasisch. Man kennt Salze, die vier Atome eines und desselben Metalls, andere, die ausser dem Eisen der Säure zwei verschiedene Metalle enthalten und zwar entweder zwei Atome des einen auf zwei Atome des andern, oder drei Atome des einen auf ein Atom des andern. Z. B.:

1. $Cy_6\ Fe_2\ K_4 + 3H_2\Theta$
2. $Cy_6\ Fe_2\ Na_4 + 6H_2\Theta$
3. $Cy_6\ Fe_2(NH_4)_4 + 3H_2\Theta$
4a. $Cy_6\ Fe_2\ Ba_4 + 6H_2\Theta$
4b. $Cy_6\ Fe_2\ Ba_2K_2 + 3H_2\Theta$
5a. $Cy_6\ Fe_2\ Ca_4 + 12H_2\Theta$
5b. $Cy_6\ Fe_2\ Ca_2K_2 + 3H_2\Theta$
6a. $Cy_6\ Fe_2\ Cu_4 + 4H_2\Theta$
6b. $Cy_6\ Fe_2\ Cu_2K_2 + 2H_2\Theta$
7. $Cy_6\ Fe_2\ Fe_2K_2$
8. $Cy_6\ Fe_2\ K_3Na + 3H_2\Theta$
9. $Cy_6\ Fe_2\ K_3(NH_4) + 3H_2\Theta$

Das Natrium- und das Ammoniumferrocyanid (Nr. 2 und 3) sind wie das Kaliumferrocyanid (Nr. 1) in Wasser löslich und leicht krystallisirbar. Man erhält sie durch Sättigen der Säure mit der betr. Base, durch Kochen von Berlinerblau mit der Base, durch Auflösen von Eisencyanür in Cyannatrium oder Cyanammonium etc. Das Natriumferrocyanid kann auch direct, wie das Blutlaugensalz dargestellt werden, indem man die Potasche durch Soda ersetzt, dabei wird jedoch ein bei weitem geringerer Theil des Stickstoffs der Thiersubstanzen in die Cyanverbindung übergeführt. Die Salze 4a. und 5a. werden durch Kochen von Berlinerblau mit Barytwasser oder mit Kalkmilch und Erkaltenlassen des Filtrats

*) Ann. Chem. Pharm. CXIII. 39.

erhalten. Die übrigen können meist durch doppelte Zersetzung aus Kaliumferrocyanid und einem Salz des betreffenden Metalls erhalten werden. So entstehen z. B. die Salze 4b. und 5b. als krystallinische Niederschläge, wenn man zu Ferrocyankaliumlösung eine Lösung von Chlorbaryum oder von Chlorcalcium zufügt. Giesst man Ferrocyankaliumlösung zu überschüssigem Kupfervitriol, so entsteht ein rother Niederschlag (6a.); setzt man umgekehrt Kupfervitriollösung zu Ferrocyankalium im Ueberschuss, so entsteht ein brauner Niederschlag (6b.).

Die Salze 8 und 9 sind von Reindel durch Reduction von Kaliumferrocyanid mittelst Traubenzucker in einer durch Natron oder Ammoniak alkalischen Lösung dargestellt (vgl. §. 547).

Aehnlich wie die Kupfersalze so geben die meisten Metallsalze mit Ferricyankaliumlösung einen Niederschlag, der für Zink, Blei, Silber, Mangan und Wismuth weiss, für Nickel grünlich, für Kobalt grünlichgelb ist.

544. Kaliumeisenferrocyanid. Ferrocyaneisenkalium $Cy_6Fe_4K_2$ ist der weisse Rückstand von der Darstellung der Blausäure (Williamson vgl. §. 525). Mit diesem in seiner Zusammensetzung dem Kupfersalz (Nr. 6b.) entsprechenden Doppelcyanid (Nr. 7.) ist wahrscheinlich der weisse Niederschlag identisch, den Eisenoxydulsalze mit Ferrocyankaliumlösung hervorbringen. Beide werden durch Oxydation rasch blau (§. 551).

545. Ferriferrocyanid, Eisenferrocyanid. Ferrocyaneisen, Berlinerblau. Eisenoxydsalze, z. B. Eisenchlorid, geben mit Kaliumferrocyanid einen intensiv blauen Niederschlag, der auf 9 Cyan 7 Eisen enthält, also durch die empirische Formel Cy_9Fe_7 ausgedrückt werden kann.

Die Bildung dieses Niederschlags ist derselbe Austausch äquivalenter Mengen zweier Metalle, der bei allen andern Salzzersetzungen stattfindet. Die Stelle der 4 Atome Kalium des Kaliumferrocyanids wird durch 4 Aequivalente Eisen des Eisenchlorids eingenommen. Die Zersetzung kann also, wenn man die Formeln, ohne auf Atom- und Moleculargrösse Rücksicht zu nehmen, in Aequivalentzeichen schreibt (vgl. §. 187), ausgedrückt werden durch:

$$Cy_6Fe_2\boxed{K_4} \times \boxed{fe_4}Cl_4$$

oder:

$$Cy_6Fe_2K_4 + 4feCl = Cy_6Fe_2fe_4 + 4KCl.$$

Will man statt in Aequivalentzeichen in atomistischen Symbolen schreiben, so hat man, weil die 2 Atome Eisen des Eisenchlorids gleich drei Aequivalenten sind:

$$3Cy_6Fe_2K_4 + 4Fe_2Cl_3 = Cy_{18}Fe_6Fe_8 + 12KCl.$$

Schreibt man die Zersetzungsgleichung mit Annahme des Radicals Ferrocyan = Cfy = Cy_3Fe, so wird sie:

$$3(Cfy, 2K) + 2Fe_2Cl_3 = (3Cfy, 4Fe) + 6KCl.$$

Das Ferriferrocyanid $Cy_6Fe_2fe_4 + 6H_2\Theta = Cy_9Fe_7 + 9H_2\Theta =$ (3Cfy 4Fe) $+ 9H_2\Theta = 3FeCy + 2Fe_2Cy_3 + 9H_2\Theta$ ist, wenn man es durch Eingiessen von Ferrocyankalium in überschüssiges Eisenchlorid oder wenn man es

durch Fällen von Ferrocyanwasserstoff mit Eisenchlorid dargestellt hat, ein intensiv blaues in Wasser völlig unlösliches Pulver. Nach hinlänglichem Auswaschen ist es völlig frei von Kalium. Getrocknet stellt es eine tief dunkelblaue Masse dar von starkem Kupferglanz und muschlichem Bruch. Es zersetzt sich beim Erwärmen unter Entwicklung von Blausäure und Bildung von Eisenoxyd. Bei Luftzutritt erhitzt entzündet es sich und verglimmt wie Zunder.

Von verdünnten Mineralsäuren wird es nicht gelöst und nicht zersetzt. In weinsaurem Ammoniak ist es mit violetter, in Oxalsäure mit blauer Farbe löslich (blaue Tinte). Beim Kochen mit Alkalien wird es zersetzt zu Eisenoxyd und Kaliumferrocyanid:

$$Cy_6Fe_2\boxed{fe_4 \quad\quad} \diagdown \boxed{\quad\quad K_4}H_4\Theta_4$$

oder:

$$(3FeCy + 2Fe_2Cy_3) + 6KH\Theta = 3(FeCy + 2KCy) + 2(Fe_2H_3\Theta_3)$$

Dabei werden die 4 Atome Kalium wieder gegen 4 Aequivalente fe ausgetauscht; die Zersetzung ist genau das Umgekehrte von der oben erwähnten Bildung aus Eisenchlorid und Blutlaugensalz. Beim Kochen mit Quecksilberoxyd wird alles Eisen entzogen und gegen die äquivalente Menge Quecksilber ausgetauscht, es entsteht Quecksilbercyanid und Eisenoxydoxydul:

$$Cy_6\boxed{Fe_2 \; fe_4} \diagdown \boxed{\quad\quad Hg_3}\Theta_3 \; .$$

oder:

$$2(3FeCy + 2Fe_2Cy_3) + 9Hg\Theta = 9HgCy_2 + 2(3FeO, 2Fe_2O_3).$$

Lösliches Berlinerblau. Wenn man zu überschüssiger Ferrocyankaliumlösung Eisenchlorid zufügt, so entsteht ebenfalls ein blauer Niederschlag, der in der Salzlösung unlöslich ist, beim Auswaschen aber allmälig löslich wird. Hat man solange mit Wasser gewaschen, bis sich der Niederschlag in beträchtlicher Menge löst, so enthält die Lösung und der noch ungelöste Theil Kalium. Man betrachtet diesen Niederschlag gewöhnlich als mit dem oben beschriebenen Ferriferrocyanid identisch, indem man annimmt, dass dieses Blutlaugensalz zurückhält, durch dessen Vermittlung er in Wasser löslich wird. Es ist indess nicht wohl einzusehen, wie dieser Körper durch Vermittlung von etwas Blutlaugensalz in Wasser löslich werden kann, während er durch mehr Blutlaugensalz wieder unlöslich wird. Es ist vielmehr wahrscheinlicher, dass die Verbindung dem Kupferkaliumferrocyanid (§. 543. Nr. 6b.) analog zusammengesetzt ist; etwa: $Cy_6Fe_2fe_3K = Cy_6Fe_4K$. — 546.

Ausser den Ferrocyanverbindungen, in welchen der Wasserstoff der Ferrocyanwasserstoffsäure durch einfache Metalle vertreten ist, existiren noch einige, bei welchen dieser Wasserstoff gleichzeitig durch Ammoniak und ein Metall vertreten ist, also durch Ammonium, in welchem Wasserstoff durch Metall ersetzt ist. Z. B.:

1. $Cy_6\ Fe_2\ (NH_3Cu)_4 + H_2\Theta$
2. $Cy_6\ Fe_2\ (NH_3Ni)_4 + nH_2\Theta$
3. $Cy_6\ Fe_2\ fe_2\ (NH_3fe)_2$

Das Salz 1 entsteht z. B. als gelber krystallinischer Niederschlag, wenn man eine ammoniakalische Lösung eines Kupfersalzes mit Ferrocyankalium fällt. Das

Salz 3 ist das sog. ammoniakalische Berlinerblau, eine sehr beständige blaue Verbindung, die in weinsaurem Ammoniak unlöslich ist und die man in unreinem Zustand durch Einwirkung von Ammoniak auf gewöhnliches Berlinerblau erhält.

Ferricyanverbindungen. (Gmelin 1822.)

547. Durch Einwirkung oxydirender Substanzen wird dem Ferrocyankalium ein Atom Kalium entzogen und Ferricyankalium gebildet:

$$Cy_6Fe_2K_4 - K = Cy_6Fe_2K_3$$

Ebenso verliert das Kaliumeisenferrocyanid (weisser Rückstand von der Darstellung der Blausäure) durch Oxydation ein Atom Kalium und gibt Kaliumeisenferricyanid (Williamson).

$$Cy_6Fe_4K_2 - K = Cy_6Fe_4K.$$

Der Uebergang der Ferrocyanverbindungen in Ferricyanverbindungen ist also eine Oxydation, d. h. eine Metallentziehung; er ist für diese complicirter zusammengesetzten Verbindungen genau dasselbe wie der Uebergang von Eisenchlorür in Eisenchlorid. Dabei wird, wie bei den andern Oxydationen, die Natur des Eisens in der Weise geändert, dass die 2 Atome Eisen, die vorher (in der Ferroverbindung) zwei Atomen Wasserstoff oder Kalium äquivalent waren, jetzt (in der Ferriverbindung) drei Atomen Wasserstoff oder Kalium oder auch drei Atomen Eisen einer Ferroverbindung äquivalent sind (vgl. §. 187).

Die Beziehungen der Ferricyanverbindungen zu den Ferrocyanverbindungen treten am deutlichsten hervor, wenn man statt der atomistischen Formeln, Aequivalentformeln schreibt:

Ferrocyankalium	$Cy_6\ Fe_2\ K_4$
Ferricyankalium	$Cy_6\ fe_3\ K_3$
Kaliumeisenferrocyanid	$Cy_6\ Fe_2\ Fe_2\ K_2$
Kaliumeisenferricyanid	$Cy_6\ Fe_2\ fe_3\ K.$

Umgekehrt gehen die Ferricyanverbindungen durch Reduction, d. h. durch Metallaufnahme, in Ferrocyanverbindungen über. So wird Ferricyankalium bei Gegenwart von Kali durch reducirende Substanzen zu Ferrocyankalium; oder, wenn man bei der Reduction Natron oder Ammoniak statt des Kalis anwendet, zu Ferrocyankaliumnatrium und Ferrocyankaliumammonium (vgl. §. 543. Salze Nr. 8 und 9).

$$Cy_6fe_3K_3 + K = Cy_6Fe_2K_4$$
$$Cy_6fe_3K_3 + Na = Cy_6Fe_2K_3Na$$
$$Cy_6fe_3K_3 + NH_4 = Cy_6Fe_2K_3(NH_4).$$

Will man das Ferricyankalium als Doppelsalz, d. h. als additionelle Verbindung zweier Cyanide betrachten, so erscheint es als: Kalium-

eisencyanid, während das Ferrocyankalium = Kaliumeisencyanür ist.

Kaliumferrocyanid $FeCy + 2KCy$
Kaliumferricyanid $Fe_2Cy_3 + 3KCy$.

Man kann endlich, ähnlich wie man in den Ferrocyanverbindungen das Radical: Ferrocyan = Cfy = Cy_3Fe annimmt, in den Ferricyanverbindungen ein eisenhaltiges Radical annehmen, das: Ferricyan = Cfdy = 2Cfy = Cy_6Fe_2. Die beiden Salze sind dann:

Kaliumferrocyanid Cfy . 2K
Kaliumferricyanid Cfdy . 3K oder 2Cfy . 3K.

Kaliumferricyanid, Ferricyankalium, Kaliumeisencyanid, rothes Blutlaugensalz = $Cy_6Fe_2K_3$ = $Cy_6fe_3K_3$. 548.

Das Kaliumferrocyanid wird durch viele oxydirende Substanzen, z. B. durch Chlor, Ozon, Chlorkalk, chlorsaures Kali und Salzsäure etc. und auch durch elektrolytische Oxydation in Kaliumferricyanid übergeführt.

Darstellung. Man behandelt gepulvertes Blutlaugensalz oder eine Lösung dieses Salzes mit Chlor bis eine Probe verdünnte Eisenchloridlösung nicht mehr blau fällt, sondern nur braun färbt und trennt von dem gleichzeitig gebildeten Chlorkalium durch Krystallisation.

Eigenschaften. Das rothe Blutlaugensalz des Handels stellt häufig mehrere Zoll grosse Krystalle von tief dunkelrother Farbe dar, kleinere Krystalle sind hyacinthroth, feine Nadeln oder gepulvertes Salz goldgelb. (Krystallform nach Schabus rhombisch, nach Kopp monoklinometrisch.) Die Krystalle sind wasserfrei, sie lösen sich in 2,5 Th. Wasser von 16°, in 1,3 Th. von 100° und sind unlöslich in Alkohol. Sie verknistern beim Erhitzen und verbrennen in der Kerzenflamme mit Funkensprühen.

Das Kaliumferricyanid wird durch reducirende Substanzen, besonders leicht in alkalischer Lösung, in Kaliumferrocyanid übergeführt.

Durch die Leichtigkeit, mit welcher diese Reduction stattfindet, wirkt es häufig als kräftiges Oxydationsmittel. Es scheidet aus Schwefelwasserstoff Schwefel, aus Jodkalium Jod ab, oxydirt in alkalischer Lösung Chromoxyd, Bleioxyd, Manganoxydul, Zinnoxyd zu Chromsäure, Bleihyperoxyd, Manganhyperoxyd und Zinnsäure, ebenso Oxalsäure zu Kohlensäure, Cyankalium zu cyansaurem Kali. Es oxydirt leicht phosphorige Säure, schweflige Säure und Stickoxyd; in alkalischer Lösung sogar Phosphor, Schwefel und Jod zu Phosphorsäure, Schwefelsäure und Jodsäure etc.

Von Chlor, concentrirter Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure wird es zerstört. Verdünnte Mineralsäuren geben Ferricyanwasserstoff. Die wässrige Lösung gibt mit den meisten Metallsalzen doppelte Zersetzung unter Bildung unlöslicher Ferricyanmetalle.

549. **Ferricyanwasserstoffsäure** wird am besten aus Ferricyanblei durch Zusatz von Schwefelsäure erhalten und krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in bräunlichen leicht zerfliesslichen Krystallen.

Ferricyanmetalle. Einige können direct aus den entsprechenden Ferrocyanverbindungen durch Oxydation erhalten werden; andere hat man aus Ferricyanwasserstoffsäure dargestellt, die meisten erhält man durch doppelte Zersetzung aus Kaliumferricyanid.

Die folgenden Formeln einiger Ferricyanmetalle zeigen, dass die Ferricyanwasserstoffsäure mindestens drei Atome durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthält:

Kaliumferricyanid	$Cy_6fe_3K_3$	
Natriumferricyanid	$Cy_6fe_3Na_3$	$+ H_2\Theta$
Calciumferricyanid	$Cy_6fe_3Ca_3$	$+ 6H_2\Theta$
Bariumkaliumferricyanid	$Cy_6fe_3Ba_2K$	$+ 3H_2\Theta$
Nickelammoniumferricyanid	$Cy_6fe_3Ni(NH_3Ni)_2$	$+ nH_2\Theta$
Ferroferricyanid	$Cy_6fe_3Fe_3$	

dabei muss jedoch erwähnt werden, dass man (nach **Laurent**) durch Verdunsten einer gemischten Lösung von Kaliumferricyanid und Natriumferricyanid wohl ausgebildete Krystalle erhält, von der Zusammensetzung:

Kaliumnatriumferricyanid $Cy_6fe_3K_{1^1/_2}Na_{1^1/_2}$.

550. **Ferroferricyanid**, Ferricyaneisen, Sechs-fünftel Cyaneisen, Turnbull's-Blau: $Cy_6Fe_5 = Cy_6fe_3Fe_3$ ist der blaue Niederschlag, welchen Kaliumferricyanid mit Eisenoxydulsalzen erzeugt. Er ist wasserhaltig und gleicht in Farbe und Bruch dem Ferriferrocyanid (§. 545). Durch kochende Kalilauge wird er zersetzt zu Ferrocyankalium und Eisenoxydoxydul.

$$Cy_6fe_3Fe_3 + 4KH\Theta = Cy_6Fe_2K_4 + fe_3FeH_4\Theta_4 \; (= Fe_2O_3, FeO, 4HO)$$

dabei werden also 4 Atome Kalium gegen 4 Aequivalente Eisen, und zwar gegen 3fe + Fe, also gegen 3 Atome Eisen (Fe) ausgetauscht.

Anwendung des Ferro- und Ferricyankaliums in der qualitativen Analyse.

Das Verhalten des Ferrocyankaliums und des Ferricyankaliums zu Eisenoxydul- und zu Eisenoxydsalzen, macht die Lösungen beider Doppelcyanide als Reagentien wichtig. Da nämlich Ferrocyankalium mit Eisenoxydulsalzen einen weissen, mit Eisenoxydsalzen einen blauen Niederschlag hervorbringt und da Ferricyankalium mit Eisenoxydulsalzen eine blaue Fällung gibt, während es Eisenoxydsalze nicht fällt; so gestattet die Anwendung beider Lösungen zu entscheiden, ob eine Eisenlösung ein Oxydsalz oder ein Oxydulsalz oder ob sie beide enthält. Gibt eine Eisenlösung mit Ferrocyankalium einen weissen Niederschlag, so enthält sie nur Oxydul, gibt sie mit Ferricyankalium keinen Niederschlag, so enthält sie nur Oxyd; gibt sie mit beiden eine blaue Fällung, so enthält sie beide Oxyde.

Zu den Ferricyanverbindungen gehört offenbar auch *), wenn man überhaupt die Trennung in Ferro- und Ferricyanverbindungen beibehalten will, das 551.

Kaliumeisenferricyanid, Ferricyaneisenkalium $= Cy_6 fe_3 Fe_2 K + 2H_2\Theta$; ein blaues, dem Ferriferrocyanid (§. 545) ähnliches Pulver, welches durch Oxydation und zwar schon durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft, leichter durch verdünnte Salpetersäure aus Kaliumeisenferrocyanid (§. 544) entsteht (Williamson). — Es wird durch kochende Kalilauge zersetzt zu Kaliumferrocyanid und Eisenoxyd:

$$Cy_6fe_3Fe_2K + 3KH\Theta = Cy_6Fe_2K_4 + fe_3H_3\Theta_3.$$

Kocht man diese blaue Verbindung mit Kaliumferrocyanid, so entsteht — durch Austausch von K_2 gegen Fe_2 — Kaliumferricyanid und Kaliumeisenferrocyanid (§. 544):

$$Cy_6fe_3\underline{Fe_2}K + Cy_6Fe_2\underline{K_2}K_2 = Cy_6fe_3K_3 + Cy_6Fe_2Fe_2K_2.$$

Eine Ferricyanverbindung ist endlich das s. g. Berliner Grün (grünes Cyaneisen) $= Cy_6fe_5Fe$, von Pelouze durch Einwirkung stark überschüssigen Chlors auf Kaliumferricyanid und Auskochen des Products mit Salzsäure erhalten. Es liefert beim Kochen mit Kalilauge Eisenoxyd und ein Gemenge von Kaliumferrocyanid und Kaliumferricyanid. 552.

Berlinerblau. Mit dem Namen Berlinerblau, Pariserblau oder (in unreinerem Zustand) Mineralblau bezeichnet man eisen- und zum Theil auch kaliumhaltige Cyanverbindungen die fabrikmässig dargestellt und als blaue Farbe verwendet oder auch beim Kattundruck auf den Zeugen selbst erzeugt werden. Die Zusammensetzung dieser blauen Pulver ist je nach der Art der Darstellung offenbar verschieden. 553.

Fällt man, wie dies bisweilen geschieht, Eisenoxydsalz durch gelbes Blutlaugensalz oder die bei der Reinigung dieses Salzes erhaltenen Mutterlaugen, so ist das erhaltene Berlinerblau Ferriferrocyanid (§. 545). Fällt man Eisenvitriol mit rothem Blutlaugensalz, so ist der blaue Niederschlag: Turnbull's Blau = Ferroferricyanid (§. 550). Gewöhnlich wird das Berlinerblau des Handels so dargestellt, dass man Eisenvitriol oder an der Luft theilweise oxydirten Eisenvitriol mit gelbem Blutlaugensalz oder mit einer dieses Salz enthaltenden Mutterlauge fällt und den entstandenen blaugrauen Niederschlag entweder durch Einwirkung des Sauerstoffs der Luft oder gewöhnlicher durch Salpetersäure, Chlor oder Bleichkalk oxydirt. Wenn, wie dies §. 544 als wahrscheinlich angenommen wurde, der weisse Niederschlag, welchen Eisenoxydulsalze mit gelbem Blutlaugensalz hervorbringen identisch ist mit dem weissen Rückstand von der Darstellung der Blausäure, so ist das auf gewöhnliche Art dargestellte Berlinerblau wahrscheinlich

*) Gerhardt führt diese Verbindung auf (I. 335) als:

$$\text{Ferrocyanure de fer (ferricum) et de potassium} = 2FeCy\begin{cases}3feCy\\ KCy\end{cases} + 4aq.$$

Ferricyaneisenkalium (§. 551), welches um so mehr Ferrocyaneisen (§. 545) beigemengt enthält, je mehr Eisenoxydsalz in dem angewandten Eisenvitriol enthalten war.

Das beim Zeugdruck auf der Faser selbst erzeugte Blau wird meistens durch Aufdrücken eines Gemenges von Blutlaugensalz mit Weinsäure oder mit Schwefelsäure und Alaun und Einwirkung von erhitztem Dampf auf das gedruckte Zeug hervorgebracht. Es ist also ein Zersetzungsproduct des anfangs erzeugten Ferrocyanwasserstoffs, mithin Ferriferrocyanid (§. 543).

554. Im Folgenden sind der Uebersichtlichkeit wegen die Cyanide des Eisens und die kaliumhaltenden Eisencyanide nochmals zusammengestellt:

Nur Eisen enthaltend:		Eisen und Kalium enthaltend:		
Eisencyanür (§. 539.)	$Cy\ Fe$	$Cy_6\ Fe_2$	K_4	gelbes Blutlaugensalz (§. 540.)
Turnbull's Blau (§. 559.)	$Cy_6\ Fe_3\ fe_3$	$Cy_6\ fe_3$	K_3	rothes Blutlaugensalz (§. 548.)
Ferrocyaneisen (§. 545.)	$Cy_6\ Fe_2\ fe_4$	$Cy_6\ Fe_4$	K_2	Ferrocyaneisenkalium (§. 544.)
Berlinergrün (§. 552.)	$Cy_6\ Fe\ fe_5$	$Cy_6\ fe_3\ Fe_2$	K	Ferricyaneisenkalium (§. 551.)

Man sieht leicht, dass die eisen- und kaliumhaltigen Cyanide in Bezug auf den Kaliumgehalt eine fortlaufende Reihe bilden und dass für den gegebenen Kaliumgehalt stets der einfachst-mögliche Fall des Eisengehaltes stattfindet. So zwar, dass die mit den 6 Cyan verbundene Menge Metall stets 6 Aequivalente repräsentirt und dass dabei eine einfache Anzahl von Eisenatomen in der Verbindung enthalten sind.

Die Formeln, welche diesen verschiedenen Verbindungen vom Standpunkt der verschiedenen Theorien beigelegt werden, sind die folgenden:

	Doppelsalze. (Berzelius.)	Radicaltheorie. Ferrocyan. $Cfy = Cy_3Fe$	Radicaltheorie. Ferricyan. $Cfdy = 2Cfy = Cy_6Fe_2$	Empirische Formeln in Aequivalentzeichen.
Gelb. Blutlaugensalz	$FeCy + 2KCy$	$Cfy, 2K$		$Cy_6\ Fe_2\ K_4$
Ferrocyaneisen	$3FeCy + 2Fe_2Cy_3$	$3Cfy, 4Fe$		$Cy_6\ Fe_2\ fe_4$
Ferrocyaneisenkalium	$2FeCy + KCy$	Cfy, FeK		$Cy_6\ Fe_2\ Fe_2K_2$
Roth. Blutlaugensalz	$Fe_2Cy_3 + 3KCy$	$2Cfy, 3K$	$Cfdy, 3K$	$Cy_6\ fe_3\ K_3$
Turnbull's Blau	$Fe_2Cy_3 + 3FeCy$	$2Cfy, 3Fe$	$Cfdy, 3Fe$	$Cy_6\ fe_3\ Fe_3$
Ferricyaneisenkalium	$Fe_2Cy_3 + 2FeCy + KCy$	$2Cfy, KFe_2$	$Cfdy, KFe_2$	$Cy_6\ fe_3\ Fe_2K$
Berlinergrün	$5Fe_2Cy_3 + 3FeCy$	$6Cfy, 7Fe$	$3Cfdy, 7Fe$	$Cy_6\ fe_3\ fe_2K$

Nitroprussidverbindungen, Nitroferricyanverbindungen.

Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kaliumferrocyanid oder Kaliumferricyanid und auch durch Einwirkung von Stickoxydgas auf Ferrocyanwasserstoff oder Ferricyanwasserstoff entsteht eine Gruppe eigenthümlicher Verbindungen, deren Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt ist. Man nimmt für diese Körper gewöhnlich die von Gerhardt vorgeschlagene, mit den Analysen übereinstimmende Formel an: 555.

$$Cy_5Fe_2(N\Theta)M_2 + nH_2\Theta = Fe_2Cy_3 + 2MCy + N\Theta$$

welche von der unwahrscheinlichen Annahme ausgeht, dass das Stickoxyd einen Theil des Cyanwasserstoffs der Ferricyanwasserstoffsäure ersetze:

$$Cy_6fe_3H_3 + N\Theta = Cy_5fe_3(N\Theta)H_2 + CyH.$$

Den Ausgangspunkt zur Darstellung dieser von Playfair 1849 entdeckten Verbindungen bildet das:

Nitroprussidnatrium $= Cy_5Fe_2(N\Theta)Na_2 + 2H_2\Theta$. Zur Darstellung dieses Salzes setzt man zu Ferrocyankalium (1 Th.) käufliche Salpetersäure ($1^1/_2$ — $2^1/_2$ Th.), die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist. Man erhält eine kaffeebraune Lösung, die bald Cyan, Cyanwasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure entwickelt. Man erwärmt im Wasserbad bis eine Probe Eisenoxydulsalze nicht mehr blau, sondern schieferfarben fällt, trennt die Flüssigkeit von dem beim Erkalten auskrystallisirenden Salpeter, neutralisirt mit kohlensaurem Natron, filtrirt die rothe Flüssigkeit ab und trennt durch Krystallisation das Nitroprussidnatrium von Salpeter und salpetersaurem Natron. Oder man fällt die rothe Lösung mit Kupfervitriol, zersetzt den ausgewaschenen blassgrünen Niederschlag mit nicht überschüssigem Aetznatron und krystallisirt.

Rubinrothe, wohlausgebildete Krystalle des rhombischen Systems; luftbeständig; löslich in $2^1/_2$ Th. Wasser von 16°, leichter bei Siedhitze.

Nitroprussidkalium, ammonium-, calcium- und baryum sind in Wasser löslich und können, wiewohl schwieriger als das Kalisalz in rubinrothen Krystallen erhalten werden.

Nitroprussidkupfer ist ein grüner, Nitroprussidsilber ein röthlichweisser, Nitroprussidzink ein blassrother Niederschlag. Eisenoxydulsalze geben mit löslichen Nitroprussidverbindungen einen lachsfarbigen Niederschlag; Eisenoxydsalze werden nicht gefällt.

Nitroprussidwasserstoff wird durch Zersetzen von Nitroprussidsilber mit Salzsäure oder von Nitroprussidbarium mit Schwefelsäure und Verdunsten der Lösung in dunkelrothen, sehr zerfliesslichen und leicht zersetzbaren Krystallen erhalten.

Die löslichen Nitroprussidverbindungen geben mit löslichen Schwefelmetallen eine intensiv purpurroth oder blau gefärbte Flüssigkeit, die bald unter weitergehender Zersetzung die Farbe verliert. Die Zusammensetzung der gefärbten Verbindung ist unbekannt. Eine Lösung von Nitroprussidnatrium dient als empfindliches Reagens auf gelöste Schwefelmetalle; freier Schwefelwasserstoff gibt keine Färbung.

556. **Cyanide des Kobalts.** Wässrige Cyankaliumlösung erzeugt in Kobaltoxydulsalzen, Cyanwasserstoff nur in essigsaurem Kobaltoxydul einen fleischrothen oder zimmtbraunen Niederschlag von Kobaltcyanür $= CoCy$.

Dieser Niederschlag löst sich in kalter Cyankaliumlösung leicht auf und erzeugt damit ein von Säuren leicht zersetzbares Doppelcyanid ($CoKCy_2$). Kocht man die Lösung, so wird entweder Wasserstoff entwickelt oder Sauerstoff aufgenommen und es entsteht ein schwer zersetzbares Doppelcyanid, welches in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Kaliumferricyanid entspricht.

557. Kaliumkobalticyanid, Kobaltidcyankalium, Anderthalbcyankobaltkalium $Cy_6co_3K_3$ *) $= Cy_6Co_2K_3 = Co_2Cy_3 + 3KCy$. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Kobaltcyanür, Kobaltoxydul oder kohlensaurem Kobaltoxydul in Cyankaliumlösung (oder in Blausäure, der man Kali zusetzt), Kochen und Krystallisiren der Lösung in blassgelben Krystallen von der Form des rothen Blutlaugensalzes. Aus der wässrigen Lösung dieses Salzes wird durch conc. Schwefelsäure oder Salpetersäure die Kobaltidcyanwasserstoffsäure niedergeschlagen. Aus dieser oder aus dem Kalisalz können die andern Kobaltidcyanverbindungen dargestellt werden. Das Natrium, Ammonium und Baryumsalz sind löslich und krystallisirbar. Die Kupferverbindung ist ein hellblauer, die Silberverbindung ein weisser Niederschlag. In Eisenoxydulsalzen entsteht weisses Kobaltidcyaneisen, in Nickeloxydulsalzen grünlichblaues Kobaltidcyannickel $= Cy_6co_3Ni_3 + 6H_2\Theta$; in Kobaltoxydulsalzen hellrothes Kobaltidcyankobalt $= Cy_6co_3Co_3 + 7H_2\Theta$, welches bei 200⁰ sein Wasser verliert und blaues Kobaltcyanürcyanid $= Cy_6co_3Co_3 = Cy_6Co_5$ liefert.

558. **Cyanide des Nickels.** Der apfelgrüne Niederschlag, welchen Cyankaliumlösung in Nickeloxydulsalzen hervorbringt, ist Nickelcyanür $= NiCy$. Er löst sich leicht in überschüssigem Cyankalium unter Bildung eines krystallisirbaren Doppelsalzes: Kaliumnickelcyanid $= NiCy + KCy = NiKCy_2$, dessen wässrige Lösung selbst von verdünnten Säuren unter Entwicklung von Cyanwasserstoff und Abscheidung von Nickelcyanür zersetzt wird.

Trennung von Nickel und Kobalt. Das völlig verschiedene Verhalten, welches die sonst so ähnlichen Metalle Kobalt und Nickel in ihren Cyanverbindungen zeigen, ist mit Vortheil als qualitative und quantitative Scheidungsmethode beider Metalle verwendbar. Die Theorie dieser verschiedenen analytischen Methoden ist folgende:

1) Fügt man zu einer Lösung von Nickeloxydul und Kobaltoxydul Cyankalium und kocht, so entsteht Kaliumnickelcyanür und Kobaltidcyankalium. Säuert man schwach mit Salzsäure an, so wird das erstere zersetzt, das letztere nicht oder vielmehr nur unter Bildung von löslicher Kobaltidcyanwasserstoffsäure. Gibt Salzsäure also keinen Niederschlag, so

*) $co = \frac{2}{3}$ Co.

ist nur Kobalt vorhanden; entsteht dagegen ein Niederschlag, so ist Nickel anwesend. Dieser Niederschlag ist, wenn nur Nickel in Lösung war, Nickelcyanür; war dagegen gleichzeitig Kobalt und Nickel vorhanden, so ist er Kobaltidcyannickel, oder, wenn weniger Kobalt als 2Co auf 3Ni vorhanden, ein Gemenge von Kobaltidcyannickel mit Nickelcyanür; in diesem Fall wird also gleichzeitig alles Kobalt gefällt.

Zur quantitativen Scheidung setzt man zu der das Kobaltidcyankalium und das Kaliumnickelcyanür enthaltenden Lösung frisch gefälltes Quecksilberoxyd. Das Kaliumnickelcyanür wird zersetzt und alles Nickel als Nickeloxydulhydrat und Nickelcyanür gefällt; das Kobalt bleibt als Kobaltidcyankalium in Lösung und kann durch salpetersaures Quecksilberoxydul als Kobaltidcyanquecksilber gefällt werden.

2) Wenn man eine alkalische Lösung von Kaliumnickelcyanür und Kobaltidcyankalium in der Kälte mit Chlor übersättigt, so wird das Nickelsalz zersetzt und alles Nickel als schwarzes Hyperoxyd gefällt; alles Kobalt bleibt in Lösung, weil das Kobaltidcyankalium nicht angegriffen wird.

Cyanide des Chroms. Das Chrom bildet ausser dem Chromcyanür CrCy (weisser Niederschlag) und dem Chromcyanid (weisses, blauwerdendes in Cyankalium lösliches Pulver) eine dem Ferricyankalium entsprechende Doppelverbindung, das Kaliumchromicyanid oder Chromidcyankalium $= Cy_6cr_3K_3$ *) $= Cy_6Cr_2K_3$; aus welcher durch Schwefelsäure die Chromicyanwasserstoffsäure abgeschieden werden kann. 559.

Cyanide des Mangans. Auch das Mangan bildet ein dem Ferricyankalium entsprechendes Doppelcyanid. Es wird wie das analoge Kobaltsalz erhalten, indem man Manganoxydulsalz mit Cyankalium fällt, den röthlichweissen, rasch braun werdenden Niederschlag in Cyankalium löst und die Lösung kocht. Das Kaliummangancyanid $= Cy_6mn_3K_3$ **) $= Cy_6Mn_2K_3 = Mn_2\ Cy_3 + 3KCy$ ist mit dem Kaliumferricyanid isomorph, es gibt mit Metallsalzen Niederschläge, die alles Cyan und beide Metalle enthalten, aber es zeigt Säuren gegenüber eine weit geringere Beständigkeit als die entsprechende Eisen-, Kobalt- oder Chromverbindung; schon verdünnte Säuren zersetzen es unter Entwicklung von Blausäure. 560.

Cyanide des Golds. Goldoxydul oder auch Knallgold (Goldoxydammoniak) werden von Cyankalium mit Leichtigkeit aufgelöst; auch durch Eisenvitriol gefälltes metallisches Gold löst sich in Cyankalium unter Aufnahme des Sauerstoffs der Luft. Die Lösung enthält Kaliumgoldcyanür $AuCy + KCy = AuKCy_2$. 561.

Diese Lösung dient zur galvanischen Vergoldung. [7 Th. Gold in Königswasser gelöst, mit überschüssigem Ammoniak gefällt. Der ausgewaschene Niederschlag in heisse Lösung von 6 Th. Cyankalium eingetragen.] Zur Reindarstellung

*) $cr = {}^2/_3$ Cr.

**) $mn = {}^2/_3$ Mn.

des Kaliumgoldcyanürs zersetzt man diese Lösung durch Eindampfen mit Salzsäure, wascht das rückständige gelbe Krystallpulver von Goldcyanür = AuCy, löst in Cyankalium und krystallirt; man erhält farblose in Wasser lösliche Krystalle.

Ausser diesem Kaliumgoldcyanür existirt noch ein anderes Doppelsalz, das Kaliumgoldcyanid = Cy_4AuK = Cy_4au_3K *) = $AuCy_3$ + KCy; welches durch Eintragen von Goldchlorid in Cyankalium erhalten wird, und aus welchem durch Säuren die Goldcyanwasserstoffsäure = Cy_4au_3H abgeschieden wird.

562. Cyanide des Platins. Durch Glühen von Platinschwamm mit Ferrocyankalium und Auslaugen mit Wasser (L. Gmelin) oder durch Eintragen von Platinchlorür in überschüssiges Cyankalium (Knop, Quadrat) erhält man Kaliumplatincyanür. Reibt man Platinchlorür mit kohlensaurem Baryt und leitet durch das in kochendem Wasser vertheilte Gemenge Blausäure, so lange als sich Kohlensäure entwickelt, so krystallisirt beim Erkalten Baryumplatincyanür (Weselsky). Durch doppelte Zersetzung können die übrigen Platincyanverbindungen erhalten werden.

Platincyanwasserstoff erhält man aus dem Barytsalz mittelst Schwefelsäure, oder aus Kupferplatincyanür mit Schwefelwasserstoff.

Die Platincyanverbindungen zeigen beispielsweise die folgende Zusammensetzung:

Platincyanwasserstoff	Cy_2 Pt H = Pt Cy + HCy
Kaliumplatincyanür	Cy_2 Pt K + $1^1/_2 H_2\Theta$
Natriumplatincyanür	Cy_2 Pt Na + $1^1/_2 H_2\Theta$
Baryumplatincyanür	Cy_2 Pt Ba + $2 H_2\Theta$
Calciumplatincyanür	Cy_2 Pt Ca + $2^1/_2 H_2\Theta$
Magnesiumplatincyanür	Cy_2 Pt Mg + $3^1/_2 H_2\Theta$
Kupferplatincyanür	Cy_2 Pt Cu

Das Kupferplatincyanür ist ein grüner Niederschlag; die Silber-, Blei- und Quecksilberverbindungen sind weisse Niederschläge.

Die löslichen und krystallisirbaren Platindoppelcyanide sind ihrer optischen Eigenschaften wegen von Interesse. So zeigt z. B. ein mit der Lösung von Kaliumplatincyanür bestrichenes Papier besonders starke Fluorescenz. Das Ammoniumplatincyanür ist ein gelbes krystallisirtes Salz, mit blauem Flächenschiller. Das Baryumplatincyanür krystallisirt in grossen monoklinometrischen Krystallen; gew. Combination: ∞P, ∞P∞, [∞P∞], [P∞]; in der Richtung der Hauptaxe betrachtet sind die Krystalle zeisiggrün, senkrecht darauf schwefelgelb, auf den Prismenflächen zeigen sie violettblaues Schillern. Das Calciumsalz zeigt denselben Trichroismus. Das Magnesiumplatincyanür krystallisirt aus heiss gesättigter wässriger Lösung in blutrothen Krystallen; aus Alkohol beim Erkalten in weissen atlasglänzenden Fasern, die bei Luftzutritt gelb werden und sich zuletzt zu carminrothen goldglänzenden Krystallkrusten zusammenziehen; beim Verdunsten der alkoholischen Lösung erhält man citronengelbe rektanguläre Tafeln

*) au = $^1/_3$ Au.

mit blauem Flächenschiller, deren Krystallgruppen oft alle Farbennüancen von roth, grün und blau zeigen.

Aus diesen Platindoppelcyaniden wird durch Oxydation mittelst Chlor (Knop 1842) oder mittelst Salpetersäure (Weselsky) eine Reihe anderer Platindoppelcyanide erhalten, welche durch die allgemeine Formel: $Cy_5Pt_2M_2 = Pt_2Cy_3 + 2MCy = Cy_5Ptpt_2M_2$ *) ausgedrückt werden. Ihre Entstehung wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$3Cy_2PtM + 2N\Theta_3H = Cy_5Pt_2M_2 + PtCy + N\Theta_3M + N\Theta_2 + H_2\Theta$$

Das Kaliumplatincyanid oder Kaliumplatinsesquicyanür = $Cy_5Pt_2K_2 + 3H_2\Theta$ krystallisirt aus Wasser in feinen Nadeln von kupferartigem Metallglanz, es ist in durchfallendem Licht grün, wird bei 180° dunkelgrün und bei 200° gelb. In Alkohol ist es unlöslich. Seine wässrige Lösung ist farblos. Das Ammoniumplatinsesquicyanür: $Cy_5Pt_2(NH_4)_2$ bildet dünne Nadeln von goldgelbem Metallglanz, die bei 150° stahlgrün, bei 180° citronengelb werden.

Cyanide des Palladiums, Osmiums, Rutheniums, Iridiums und Rhodiums. Nach Untersuchungen von Claus bilden die selteneren Platinmetalle Doppelcyanide von verschiedener Zusammensetzung. Die Palladiumverbindung entspricht dem Kaliumplatincyanür; die Osmium- und Rutheniumverbindung sind dem Kaliumferrocyanid; die Rhodium- und Iridiumverbindung dem Kaliumferricyanid analog zusammengesetzt: 563.

Cy_2PtK	$Cy_6Ru_2K_4$	$Cy_6Ir_2K_3$
Cy_2PdK	$Cy_6Osm_2K_4$	$Cy_6Rho_2K_3$

Die Palladiumverbindung wird durch Auflösen von Palladcyanür in Cyankalium, die übrigen werden leichter durch Zusammenschmelzen des betreffenden Ammoniumdoppelchlorids mit Cyankalium erhalten.

Cyanstickstofftitan. Das Titan bildet eine höchst eigenthümliche cyanhaltende Verbindung, das Cyanstickstofftitan = $TiCy + 3Ti_3N$. 564.
Es sind dies die in Hohöfen bisweilen sich bildenden kupferfarbenen Würfel, die man früher für metallisches Titan hielt, bis Wöhler 1849 ihre Zusammensetzung nachwies. Seitdem haben Wöhler und Deville gezeigt, dass sie auch künstlich erhalten werden können durch Erhitzen von Titansäure mit Blutlaugensalz oder durch Erhitzen von Titansäure mit Kohle und Stickstoff. Von Chlor werden die Krystalle zersetzt in flüssiges Titanchlorid und eine sublimirbare gelbe Verbindung von Chlorcyan mit Chlortitan. Mit Wasserdampf erhitzt liefern sie Ammoniak, Cyanwasserstoff und Titansäure.

*) pt = 1/2 Pt.

Verbindungen von Cyan mit Chlor.

565. Wenn Chlor auf Cyanwasserstoff oder auf Cyanmetalle (z. B. Quecksilbercyanid) einwirkt, so entsteht, indem der Wasserstoff oder das Metall durch Chlor ersetzt wird, ein Chlorid des Cyans.

$$\mathrm{Cy\,\boxed{H\quad}\;\boxed{\quad Cl}\,Cl = CyCl + HCl.}$$

Je nach den Bedingungen, unter welchen diese Einwirkung vorgeht und ohne dass man sich über die Ursache Rechenschaft zu geben vermag, erhält man drei in ihren Eigenschaften verschiedene Körper von gleicher Zusammensetzung. Man unterscheidet diese drei polymeren Cyanchloride als:

		Siedpunkt.	Schmelzpunkt.
Gasförmiges Chlorcyan	$CyCl$	— 12°	— 15°
Flüssiges Chlorcyan	Cy_2Cl_2	+ 15°,5	0° etwa
Festes Chlorcyan	Cy_3Cl_3	+ 190°	+ 140°

Das **gasförmige Chlorcyanid** entspricht der **Cyansäure** (§. 559) und liefert mit Kalihydrat Chlornatrium und cyansaures Kali (oder dessen Zersetzungsproducte). Das **feste Chlorcyan** entspricht der **Cyanursäure** (§. 561), es zerfällt mit Kalihydrat zu Chlorkalium und cyanursaurem Kali.

Das gasförmige und das flüssige Chlorcyan gehen von selbst in festes Chlorcyan über.

566. **Gasförmiges Chlorcyan. Cyanchlorid** = CyCl. (**Gay-Lussac** 1815.) Man erhält es durch Einwirkung von Chlor auf verdünnte Blausäure oder reiner, indem man in gesättigte Quecksilbercyanidlösung, welcher man noch überschüssiges Quecksilbercyanid zusetzt, Chlor bis zum Ueberschuss einleitet, das freie Chlor durch etwas Cyanquecksilber oder Quecksilber wegnimmt und das Gas durch Erwärmen austreibt. (**Wöhler.**)

Farbloses Gas, von durchdringendem Geruch, heftig zu Thränen reizend, giftig. Es erstarrt bei — 18° zu langen Nadeln, die bei — 15° schmelzen und bei — 12° sieden. In flüssigem Zustand in einer zugeschmolzenen Röhre aufbewahrt, setzt es mit der Zeit Krystalle von festem Chlorcyan ab. Wasser löst 25, Aether 50, Alkohol 100 Volume. Die letztere Lösung zersetzt sich nach einigen Tagen unter Bildung von Ammoniak und **Urethan.**

Kalium in Chlorcyangas erhitzt, verbrennt zu einem Gemenge von Chlorkalium und Cyankalium. Erhitztes Antimon gibt Antimonchlorid ($SbCl_3$) und Cyan. Kalilösung zersetzt das Cyanchlorid zu Chlorkalium und cyansaurem Kali (resp. dessen Zersetzungsproducte: Kohlensäure und Ammoniak). Ammoniak gibt mit Cyanchlorid Salmiak und **Cyanamid** (§. 590).

Verbindungen von Cyanchlorid mit Chloriden. Das Cyanchlorid verbindet sich direct mit andern Chloriden. Cyanchlorid-Titanchlorid $CyCl + TiCl_3$ ist eine flüchtige krystallisirbare Verbindung (Wöhler); ebenso: Cyanchlorid-Borchlorid $CyCl + BoCl_3$ (Martius). Auch Antimonchlorid und Eisenchlorid geben ähnliche Verbindungen.

Flüssiges Chlorcyan $= Cy_2Cl_2$ (Wurtz 1848). Entsteht neben dem gasförmigen durch Einwirkung von Chlor auf Quecksilbercyanid in der Kälte (-7^0) und kann durch Verdichten in abgekühlten Röhren von diesem getrennt werden (Henke *). Man erhält es nach Wurtz, indem man Chlorcyanwasserstoff (§. 569) durch überschüssiges Quecksilberoxyd zersetzt. 567.

Farblose, sehr bewegliche Flüssigkeit, von stark reizendem Geruch; schwerer als Wasser, darin wenig löslich; siedet bei $15^0,5$ und wird bei -5^0 bis -6^0 fest. In reinem Zustand ist es Jahre lang haltbar, in unreinem geht es rasch in festes Chlorcyan über. Es liefert mit Ammoniak Cyanamid (Henke).

Festes Chlorcyan. Cyanurchlorid $= Cy_3Cl_3$ (Serullas 1827). Entsteht durch Einwirkung von Chlor auf trockenen Cyanwasserstoff im Sonnenlicht; durch Einwirkung von Chlor auf Sulfocyankalium (§. 584) oder auf Chlorcyanwasserstoff (§. 569); durch spontane Umwandlung des in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrten Cyanchlorids (§. 566) oder auch der Flüssigkeit, die bei Einwirkung von Chlor auf Quecksilbercyanid im Sonnenlicht entsteht (Persoz). 568.

Glänzende Nadeln oder Blättchen, die bei 140^0 schmelzen und bei 190^0 sieden; wenig löslich in kaltem Wasser, sehr giftig.

Das Cyanurchlorid löst sich leicht in Alkohol. Die Lösung in wässrigem Alkohol zersetzt sich bald und setzt unter Entweichen von Salzsäure Krystalle von Cyanursäure ab:

$$Cy_3Cl_3 + 3H_2\Theta = \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3HCl$$

Dieselbe Zersetzung erleidet die wässrige Lösung beim Kochen, und bei Gegenwart eines Alkalis in der Kälte. Kalium mit Cyanchlorid erhitzt liefert Chlorkalium und Cyankalium. Ammoniak gibt Salmiak und Chlorocyanamid (§. 598).

Chlorcyanwasserstoff $= Cy_3Cl_2H = Cy_2Cl_2 + CyH$ (Wurtz 1848) **) (kann betrachtet werden als eine Verbindung von flüssigem Chlorcyan mit Cyanwasserstoff, oder als festes Chlorcyan, in welchem 1 At. Cl durch 1 At. H ersetzt ist). — Wenn man in auf 0^0 abgekühlte 569.

*) Lieb. Jahresb. 1858. 237.
**) Lieb. Jahresb. 1851. 378.

Blausäure von mittlerer Concentration Chlorgas leitet, so scheidet sich der Chlorcyanwasserstoff als eine auf dem Wasser schwimmende Flüssigkeitsschicht ab, während ein Theil bei raschem Chlorstrom übergerissen und in der Vorlage verdichtet wird. Man wäscht das Product mit eiskaltem Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt. Farblose Flüssigkeit, die bei 20⁰ siedet und bei starker Abkühlung erstarrt. In reinem Zustand haltbar. Quecksilberoxyd nimmt Blausäure weg und gibt flüssiges Chlorcyan (§. 567). Chlor substituirt den Wasserstoff und bildet festes Chlorcyan (§. 568).

570. Cyanbromid, Bromcyan (Serullas 1827). Entsteht bei Einwirkung von Brom auf wässrige Blausäure oder auf Quecksilbercyanid. Es schmilzt bei $+ 4^0$ und verflüchtigt sich bei $+ 15^0$. Der Dampf verdichtet sich zu feinen Nadeln, die bald zu Würfeln werden; es riecht stechend. Das Bromcyan ist in Alkohol leicht, auch in Wasser ziemlich löslich. Es zerfällt mit Kali zu Cyankalium, Bromkalium und bromsaurem Kali. Gegen Ammoniak verhält es sich wie Cyanchlorid.

571. Cyanjodid. Jodcyan (H. Davy 1816.) Findet sich im käuflichen Jod. Es entsteht durch Einwirkung von Jod auf Cyankalium oder auf Cyanquecksilber. Man löst Jod in concentrirter Cyankaliumlösung auf und treibt aus der zu einem Krystallbrei erstarrten Masse das Cyanjodid durch Sublimation aus (Liebig). Man erwärmt ein Gemenge von Jod (1 Th.) und Quechsilbercyanid (2 Th.). Die Einwirkung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur; überlässt man das Gemenge von Jod mit Cyanquecksilber in einer verschlossenen Flasche sich selbst, so erfüllt sich der obere Theil derselben mit schönen Krystallen von Jodcyan.

Feine weisse Nadeln, schwerer als Schwefelsäure, von durchdringendem Geruch, giftig. Sie verflüchtigen sich bei 45⁰ und sind in Wasser, Alkohol und Aether löslich. Mit Kali liefert das Cyanjodid: Cyankalium, Jodkalium und jodsaures Kali.

Gegen Ammoniak verhält es sich wie Cyanchlorid.

$$\text{Cyan} = \text{Ɵ}_2\text{N}_2 = \text{Cy}_2$$

572. (Gay-Lussac 1815). — Das Cyan muss nach Eigenschaften und Metamorphosen durch die Molecularformel: $\text{Ɵ}_2\text{N}_2 = \text{Cy}_2$ ausgedrückt werden; es erscheint als Cyanid des Cyans, dem Cyanchloird entsprechend.

Das Cyan findet sich nach Bunsen und Playfair häufig, aber in geringer Menge (z. B. 1,34 %) in den Hohofengasen. Es entsteht beim Erhitzen von Silbercyanid, Quecksilbercyanid und Goldcyanid:

$$\text{Ag}\,\boxed{\text{Cy}}\quad\boxed{\text{Ag}}\,\text{Cy} = \text{Ag}_2 + \text{Cy}_2$$

Ferner beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak oder von Oxamid.

Oxalsaures Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2} \\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - 4H_2\Theta = \Theta_2N_2$$

Oxamid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2} \\ H_2 \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 - 2H_2\Theta = \Theta_2N_2$$

eine Bildung, die theoretisch interessant ist, insofern sie das Cyan als einen Rest des oxalsauren Ammoniaks — als Nitril der Oxalsäure erscheinen lässt.

Darstellung. Man erhitzt trockenes Cyanquecksilber in einer kleinen Retorte, das Cyan entweicht in Gasform. Erhitzt man das Cyanquecksilber in dem einen Schenkel einer zugeschmolzenen Glasröhre, so verdichtet sich im anderen abgekühlten Schenkel flüssiges Cyan.

Eigenschaften. Farbloses Gas, von eigenthümlichem der Oxalsäure ähnlichem Geruch; brennt mit violetter Flamme. Das Cyan verdichtet sich unter gewöhnlichem Luftdruck bei — 25° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei grösserer Kälte fest wird. Schmelzpunkt: — 34°; Siedepunkt: 20°,7.

Tension des Dampfs (Bunsen).

Temperatur.	in Atmosphären.
— 20°,7	1
— 10°	1,85
0°	2,70
+ 10°	3,8
+ 15°	4,4
+ 20°	5,0.

Kalium verbrennt in Cyangas zu Cyankalium:

$$K\boxed{K} \quad \boxed{Cy}Cy = KCy + KCy$$

Kohlensaures Kali in Cyangas erhitzt gibt unter Entweichen von Kohlensäure ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali (vgl. §. 578).

$$Cy\boxed{Cy} \quad \left.\begin{matrix}\boxed{K} \\ K\end{matrix}\right\}\Theta \cdot \Theta\Theta_2 = CyK + \left.\begin{matrix}Cy \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta\Theta_2$$

Eisen in Cyangas erhitzt überdeckt sich mit Kohle und wird brüchig, während Stickstoff entweicht.

Das Cyan löst sich in Wasser (1 Vol. Aq. löst $4^1/_2$ Vol. Cy) und in Alkohol (1 Vol. löst 23 Vol. Cyan). — Die wässrige Lösung zersetzt sich bald unter Abscheidung eines braunen Pulvers von noch unbekannter Natur (Azulmsäure §. 575), während in der Lösung wesentlich oxal-

saures Ammoniak *), neben kohlensaurem Ammoniak, Blausäure und Harnstoff enthalten ist (Wöhler). Diese Zersetzung erklärt sich leicht in folgender Weise. Ein Theil des Cyans wird durch Aufnahme von Wasser zu oxalsaurem Ammoniak:

$$\text{Є}_2N_2 + 4H_2\Theta = \text{Є}_2\Theta_2\ (NH_4)_2\Theta_2$$

wobei genau das Umgekehrte von der Reaction stattfindet, durch welche beim Erhitzen von oxalsaurem Ammoniak Cyan entsteht. Ein anderer Theil des Cyans wirkt durch doppelten Austausch auf Wasser (ähnlich wie beim Erhitzen mit kohlensaurem Kali) und liefert so Cyanwasserstoff und Cyansäure:

$$\left.\begin{matrix} Cy\,\boxed{Cy \qquad\qquad H} \\ H \end{matrix}\right\}\Theta = CyH + \left.\begin{matrix} Cy \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

Diese letztere bildet dann bei Gegenwart von Wasser (vgl. §. 577) zum Theil kohlensaures Ammoniak, zum andern Theil Harnstoff.

Wässriges Kali bewirkt dieselbe Zersetzung; die Lösung enthält ausser oxalsaurem Kali, Cyankalium und cyansaures Kali.

Bei Gegenwart von Aldehyd nimmt das in Wasser gelöste Cyangas weniger Wasser auf als zur Bildung von oxalsaurem Ammoniak nöthig ist, es wird vollständig in Oxamid übergeführt (Liebig 1860):

$$\text{Є}_2N_2 + 2H_2\Theta = \text{Є}_2\Theta_2N_2H_4$$

573. Verbindungen des Cyans mit Schwefelwasserstoff. Das Cyan verbindet sich direct mit Schwefelwasserstoff und erzeugt so zwei verschiedene Verbindungen:

Cyansulfhydrat $\text{Є}_2N_2H_2S = \text{Є}_2N_2 + H_2S$

Cyanbisulfhydrat $\text{Є}_2N_2H_4S_2 = \text{Є}_2N_2 + 2H_2S$

Beide Verbindungen zerfallen beim Kochen mit verdünnten wässrigen Alkalien unter Aufnahme von Wasser in Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff **):

$$\text{Є}_2N_2H_2S + 4H_2\Theta = \text{Є}_2\Theta_2.H_2.\Theta_2 + 2NH_3 + H_2S$$
$$\text{Є}_2N_2H_4S_2 + 4H_2\Theta = \text{Є}_2\Theta_2.H_2.\Theta_2 + 2NH_3 + 2H_2S$$

*) Vgl. Gianelli, Lieb. Jahresber. 1856. 435.

**) Das Cyanbisulfhydrat kann als Oxamid betrachtet werden, dessen Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist (Laurent.):

Oxamid. Cyanbisulfhydrat.

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{\text{Є}_2\Theta_2} \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix} \overset{'}{\text{Є}_2S_2} \\ H_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$$

Das Cyansulfhydrat kann betrachtet werden als eine Sulfoverbindung, die einem noch unbekannten Amid der Oxalsäure entspricht, welches in der

Beim Kochen mit concentrirten wässrigen Alkalien zerfallen beide in Cyanwasserstoff und Sulfocyansäure (§. 582); das Cyanbisulfhydrat unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelwasserstoff*):

$$\Theta_2N_2H_2S = \Theta N.H + \Theta N.HS$$
$$\Theta_2N_2H_4S_2 = \Theta N.H + \Theta N.HS + H_2S$$

Cyansulfhydrat. (Flaveanwasserstoffsäure.) (Gay-Lussac 1815.) Gelbe, in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Krystalle, die beim Zusammentreten von Cyangas und Schwefelwasserstoffgas bei Gegenwart von Feuchtigkeit entstehen. Zersetzt sich mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich, mit Bleizucker erst nach einiger Zeit unter Bildung von Schwefelmetall und Entweichen von Cyan.

Cyanbisulfhydrat. (Rubeanwasserstoffsäure.) (Wöhler 1835.) Entsteht wenn Cyan und überschüssiger Schwefelwasserstoff in Alkohol zusammengeleitet werden. Orangerothe Krystalle; wenig in kaltem, leicht in heissem Wasser, in Alkohol und in Aether löslich. Fällt aus Blei- und Silbersalzen eigenthümliche Verbindungen, die erst beim Erhitzen Schwefelmetall liefern.

Paracyan. Wenn man durch Erhitzen von Cyanquecksilber Cyan 574.
darstellt, so bleibt ein braunes Pulver, aus welchem man durch Salpetersäure alles Quecksilber ausziehen kann. Das so erhaltene Paracyan ist ein braunes Pulver, welches dieselbe Zusammensetzung zeigt wie das Cyan und bei längerem Erhitzen vollständig in Cyan übergeht. — Beim Erhitzen von Cyansilber bleibt ein grauer Rückstand, der an metallisches Quecksilber nur einen Theil seines Silbers abgibt. Auch beim Behandeln mit Salpetersäure wird das Silber nur zum Theil entzogen, es bleibt eine braune Masse, die noch über 40 % Silber enthält und die man für Paracyansilber ansieht.

Mitte liegt zwischen Oxamid und Cyan (d. h. Nitril der Oxalsäure). Man hätte

Oxamid.	Oxalenid. (unbekannt)	Oxalonitril. (Cyan)
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_2\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$	$\overset{VI}{\Theta_2} . N_2$

Das Cyansulfhydrat wäre geschwefeltes Oxalenid (Sulfoxalenid) = $\left.\begin{matrix}\Theta_2S\\ H_2\end{matrix}\right\} N_2$

*) Man kann darnach beide als amidartige Verbindungen ansehen, die das Radical $(\overset{'''}{C}H)$ der als Nitril der Ameisensäure betrachteten Cyanwasserstoffsäure, und das Radical $(\overset{''}{\Theta}S)$ der als Imid der Sulfocarbonsäure betrachteten Sulfocyansäure enthalten:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta}H\\ \overset{''}{\Theta}S\\ H\end{matrix}\right\} N_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta}H\\ \overset{''}{\Theta}S\\ H_3\end{matrix}\right\} \begin{matrix}N_2\\ S\end{matrix}$$

575. **Azulmsäure.** Man bezeichnet mit diesem Namen das schwarze oder schwarzbraune Pulver, welches bei freiwilliger Zersetzung einer wässrigen oder alkoholischen Lösung von Cyan (vgl. §. 572) oder bei freiwilliger Zersetzung der Blausäure (vgl. §. 525) entsteht. Die s. g. Azulmsäure ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Alkalien und concentrirten Säuren. Ihre chemische Natur ist noch nicht ermittelt; selbst ihre Zusammensetzung nicht mit Sicherheit festgestellt. (Pelouze und Richardson fanden: $\Theta_4N_4H_4\Theta_2 = 4Cy + 2H_2\Theta$).

Cyanverbindungen des Wassertypus.

576. Man kennt zwei dem Typus Wasser zugehörige Cyanverbindungen *):

Cyansäure.	Cyanursäure.
$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Die Cyansäure entspricht dem Cyanchlorid (§. 566), die Cyanursäure dem Cyanurchlorid (§. 568). — Ausser diesen zwei polymeren Verbindungen, deren Moleculargrösse aus den Beziehungen zu den beiden Chloriden und aus der Zusammensetzung ihrer Salze hervorgeht, existirt noch eine dritte mit beiden isomere Substanz von unbekannter Moleculargrösse: das Cyamelid $= Cy_nH_n\Theta_n$.

Diese drei polymeren Körper zeigen unter geeigneten Verhältnissen die merkwürdigsten Uebergänge aus dem einen in den andern Zustand. So wird ein cyansaures Salz, wenn Essigsäure in zu völliger Zersetzung ungenügender Menge zugesetzt wird, zu cyanursaurem Salz. Die Cyanursäure verwandelt sich beim Erhitzen in Cyansäure; diese geht von selbst in Cyamelid über. Das Cyamelid seinerseits wird durch Hitze in Cyansäure, durch Alkalien in Cyanursäure übergeführt.

Ein vierter Körper von ebenfalls gleicher Zusammensetzung ist die Cyanilsäure, die fast in allen Eigenschaften mit der Cyanursäure übereinstimmt (§. 581).

*) Man hielt früher auch die Knallsäure für eine Säure des Cyans und stellte sie zwischen die Cyansäure und die Cyanursäure:

Cyansäure	$\Theta N H \Theta$	$= Cy H \Theta$
Knallsäure	$\Theta_2N_2H_2\Theta_2$	$= Cy_2H_2\Theta_2$
Cyanursäure	$\Theta_3N_3H_3\Theta_3$	$= Cy_3H_3\Theta_3$

Neuere Untersuchungen haben gezeigt, dass die Knallsäure oder vielmehr die als Salze dieser hypothetischen Säure betrachteten Körper (z. B. das Knallquecksilber) eine völlig verschiedene Constitution haben und durch ihre Metamorphosen sich nicht an die Cyansäure, sondern an das Acetonitril anschliessen.

Ausser der hypothetischen Knallsäure ist noch die Fulminursäure mit der Cyansäure, der Cyanursäure und dem Cyamelid isomer.

Cyansäure $= \Theta NH\Theta = CyH\Theta$ (Wöhler 1822).

Cyansaure Salze entstehen mit grosser Leichtigkeit durch directe Oxydation von Cyaniden (vgl. §§. 529. 535); durch Einwirkung von Cyan auf Kali oder kohlensaures Kali (§. 572). Beim Eindampfen von Harnstofflösung mit salpetersaurem Silberoxyd entsteht cyansaures Silberoxyd etc. 577.

Die Cyansäure kann aus ihren Salzen nicht abgeschieden werden. Sie verwandelt sich stets im Moment des Freiwerdens in Cyanursäure oder in Cyamelid; oder sie zerfällt durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak. So scheidet z. B. trockene Salzsäure aus cyansaurem Kali eine Verbindung von Cyansäure mit Salzsäure ab, welcher die Salzsäure nicht entzogen werden kann, ohne dass die Cyansäure in Cyanursäure übergeht. Reibt man krystallisirte Oxalsäure mit cyansaurem Kali zusammen, so entsteht Cyamelid. Setzt man Essigsäure oder Mineralsäuren in ungenügender Menge zu einer Lösung von cyansaurem Kali, so fällt saures cyanursaures Kali. Setzt man endlich zu cyansaurem Kali Schwefelsäure oder Salzsäure von mittlerer Concentration, so entsteht ein lebhaftes Aufbrausen; man bemerkt wohl den charakteristischen Geruch der Cyansäure, aber die grösste Menge dieser Säure zerfällt durch Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak.

$$\Theta N\Theta H + H_2\Theta = \Theta\Theta_2 + NH_3$$

Die einzige Methode freie Cyansäure darzustellen gründet sich auf die moleculare Umwandlung der Cyanursäure durch Hitze (Wöhler und Liebig).

Darstellung. Man erhitzt getrocknete Cyanursäure in einer kleinen Retorte oder besser in einer in einem rechten Winkel gebogenen Verbrennungsröhre, deren leerer Schenkel durch ein im Boden des Verbrennungsofens angebrachtes Loch durchgesteckt ist. Die Dämpfe werden in einem mit Eis oder einem Kältegemisch abgekühlten Gefäss verdichtet. — Auch durch Erhitzen von Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid erhält man Cyansäure (Weltzien).

Die Cyansäure ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, ihr Dampf riecht stechend, der Essigsäure ähnlich und greift die Augen stark an. Sobald man das die Cyansäure enthaltende Gefäss aus dem Kältegemisch herausnimmt, trübt sich die Flüssigkeit und verwandelt sich bald in eine weisse porzellanartige Masse (Cyamelid §. 580). Diese moleculare Umwandlung ist stets von einem knisternden Geräusch und von Wärmeentwicklung, bei grösseren Mengen von explosionsartigen Erschütterungen begleitet.

Die Cyansäure löst sich in Wasser zu einer sauer reagirenden Flüssigkeit; diese Lösung zersetzt sich bald in kohlensaures Ammoniak und in Harnstoff:

$$\Theta N\Theta H + H_2\Theta = \Theta\Theta_2 + NH_3$$

$$\Theta N\Theta H + NH_3 = \underset{\text{Harnstoff.}}{\Theta\Theta N_2H_4}$$

Beide Zersetzungen zeigen dass die Cyansäure ein Rest des kohlensauren Ammoniaks, das Imid der Kohlensäure ist*).

Die ätherische Lösung der Cyansäure kann längere Zeit aufbewahrt werden ohne Zersetzung zu erleiden.

578. Cyansaure Salze. Die Cyansäure ist eine einbasische Säure. Die Bildung der cyansauren Salze ist oben besprochen.

Cyansaures Ammoniak. Lässt man die Dämpfe von Cyansäure zu trockenem Ammoniak treten, so entsteht eine weisse feste Substanz, die sich in Wasser leicht löst. Diese Lösung zeigt frisch bereitet alle Eigenschaften des Ammoniaksalzes der Cyansäure. Sie entwickelt mit Alkalien Ammoniak, mit Säuren Kohlensäure und den Geruch nach Cyansäure. Aber das gelöste cyansaure Ammoniak verwandelt sich selbst in der Kälte nach einigen Tagen, beim Kochen momentan in Harnstoff*). Dieselbe Umwandlung erleidet die trockene Verbindung beim Erhitzen. Auch durch Zersetzen von cyansaurem Kali mit schwefelsaurem Ammoniak wird nicht cyansaures Ammoniak, sondern dessen Umwandlungsproduct Harnstoff erhalten. Zersetzt man bei gelinder Wärme cyansaures Blei mit Ammoniaklösung oder cyansaures Silber mit einer Lösung von Salmiak, so erhält man eine Lösung von cyansaurem Ammoniak, welches bald in Harnstoff übergeht.

Cyansaures Kali. Man trägt in geschmolzenes Cyankalium Bleioxyd (am besten Mennige) ein. Das Metall wird augenblicklich reducirt, bleibt anfangs als Pulver in der Masse suspendirt, setzt sich aber bei genügender Hitze leicht zu Boden, so dass man das cyansaure Kali abgiessen kann. Es erstarrt beim Erkalten zu einer völlig weissen Masse (Liebig). — Man setzt zu der geschmolzenen und etwas erkalteten aber noch flüssigen Masse von 8 Th. Blutlaugensalz, und 3 Th. kohlensaurem Kali unter Umrühren 15 Th. Mennige; schmilzt nochmals und giesst das cyansaure Kali ab (Clemm). — Man erhitzt auf einem Eisenblech ein Gemenge von 2 Th. getrocknetem Blutlaugensalz mit 1 Th. Braunstein unter Umrühren und zieht die erkaltete Masse mit heissem Alkohol aus (Liebig). Selbst beim Erhitzen von Blutlaugensalz für sich geht das anfangs gebildete Cyankalium durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft in cyansaures Kali über.

Das cyansaure Kali krystallisirt beim Erkalten der alkoholischen Lösung in weissen dem chlorsauren Kali ähnlichen Blättchen. Es zerfliesst an der Luft, ist in Wasser leicht löslich und zersetzt sich leicht durch Aufnahme von Wasser in kohlensaures Kali und Ammoniak. In trockenem Zustand kann es geschmolzen werden ohne Zersetzung zu erleiden; beim Schmelzen mit Kohle, mit Eisen oder im Wasserstoffstrom wird es zu Cyankalium reducirt; trägt man Kalium in geschmolzenes cyansaures Kali, so entsteht Cyankalium und Kali.

Das cyansaure Blei ist ein weisser Niederschlag, der sich bald in weisse Nadeln umwandelt. Das cyansaure Silber ist ein weisser Niederschlag, löslich

*) Diese Betrachtungsweise lässt, wie später (Amide der Kohlensäure) gezeigt werden wird, die Beziehungen zum Harnstoff etc. besonders deutlich hervortreten.

**) Der Harnstoff hat dieselbe Zusammensetzung wie das cyansaure Ammoniak aber völlig verschiedene Eigenschaften; er wird als Amid der Kohlensäure beschrieben werden.

in Ammoniak und in verdünnter Salpetersäure, es zersetzt sich beim Erhitzen mit einer Art Explosion.

Cyanursäure $= \Theta_3N_3H_3\Theta_3 = Cy_3H_3\Theta_3$.

Entdeckt von Scheele als Zersetzungsproduct der Harnsäure. 579.

Man erhält die Cyanursäure aus Harnstoff Der Harnstoff, der, wie oben (§. 578) erwähnt, durch moleculare Umwandlung aus cyansaurem Ammoniak entsteht, verhält sich dabei wie das Ammoniaksalz der mit der Cyansäure polymeren Cyanursäure.

Darstellung. Man erhitzt Harnstoff bis die anfangs geschmolzene Masse wieder trocken und grauweiss geworden ist; man löst den Rückstand in concentrirter Schwefelsäure, setzt zur Entfärbung ein paar Tropfen Salpetersäure zu und verdünnt mit Wasser; beim Erkalten scheidet sich die Cyanursäure aus (Wöhler).

Man erhitzt salzsauren Harnstoff (durch Sättigen von Harnstoff mit Salzsäuregas erhalten) auf 145⁰; es tritt eine lebhafte Reaction ein, bei welcher die Temperatur auf 200⁰ steigt, während viel Salmiak entweicht. Man entfernt aus dem Rückstand den Salmiak durch kaltes Wasser und krystallisirt die ungelöst bleibende Cyanursäure aus siedendem Wasser um (De Vry) *).

Am zweckmässigsten ist die Methode von Wurtz. Man leitet über geschmolzenen Harnstoff trockenes Chlorgas, es entweicht Salzsäure, Stickstoff und Salmiak; dem Rückstand entzieht man durch kaltes Wasser den Salmiak und krystallisirt aus heissem Wasser die Cyanursäure **).

Die Cyanursäure krystallisirt aus wässriger Lösung in monoklinometrischen Prismen $\Theta y_3H_3\Theta_3 + 2H_2\Theta$, die leicht verwittern; aus der Lösung in heisser Salpetersäure oder Salzsäure erhält man kleine Quadratoktaeder, die kein Krystallwasser enthalten. Sie löst sich in 40 Th. kaltem Wasser, leichter in heissem. Sie ist weit beständiger als die Cyansäure und zerfällt erst bei lang anhaltendem Kochen mit starken Säuren in Kohlensäure und Ammoniak. Beim Erhitzen sublimirt ein Theil unzersetzt; die grösste Menge verwandelt sich in Dämpfe von Cyansäure; gleichzeitig bildet sich an der Gefässwand eine zähe Flüssigkeit, die unter Gasentwicklung zu weissen Krusten von Cyamelid wird.

Cyanursaure Salze. Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure (Liebig), sie bildet drei Reihen von Salzen:

$$\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \quad \left.\begin{matrix}Cy_3\\H_2M\end{matrix}\right\}\Theta_3 \quad \left.\begin{matrix}Cy_3\\HM_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 \quad \left.\begin{matrix}Cy_3\\M_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Ein saures Kalisalz $= Cy_3H_2K\Theta_3$ erhält man durch Zusatz von wenig Kali zu einer heissen Lösung von Cyanursäure, oder indem man eine Lösung von cyansaurem Kali mit Essigsäure oder mit einer zur völligen Zersetzung ungenügen-

*) Lieb. Jahresb. 1847 u. 48. S. 488.

**) Aus diesen Lösungen krystallisirt der Salmiak leicht in farblosen, wohlausgebildeten Würfeln.

den Menge einer Mineralsäure versetzt, als weisses, aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver. Die Lösung dieses Salzes in Kalilauge scheidet auf Zusatz von Alkohol feine Nadeln des Salzes: $Cy_3HK_2\Theta_3$ ab. — Man kennt zwei diesen beiden Kalisalzen entsprechende Barytsalze. — Das neutrale Bleisalz: $Cy_3Pb_3\Theta_3 + 1^1/_2 H_2\Theta$ wird am zweckmässigsten durch Eingiessen von basisch-essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) in einen Ueberschuss von heisser Cyanursäurelösung als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Das neutrale Silbersalz: $Cy_3Ag_3\Theta_3 + ^1/_2 H_2\Theta$ entsteht, wenn man salpetersaures Silberoxyd zu einer heissen Lösung von cyanursaurem Ammoniak, die einen Ueberschuss von Ammoniak enthält, eingiesst. Das saure Silbersalz: $Cy_3HAg_2\Theta_3$ wird am reinsten erhalten durch Fällen von essigsaurem Silberoxyd mit Cyanursäure in der Hitze. Ein Doppelsalz: $Cy_3AgPb_2\Theta_3 + H_2\Theta$ entsteht durch Kochen des neutralen Bleisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Cyanursaures Cuprammonium: $Cy_3H(NH_3Cu)_2\Theta_3 + H_2\Theta$ erhält man in schön violetten Krystallen, wenn man zu einer heissen Lösung von Cyanursäure in Ammoniak eine verdünnte Lösung von ammoniakalischem Kupfervitriol zufügt. Ein anderes Cuprammoniumsalz: $Cy_3H_2(NH_3Cu)\Theta_3$ entsteht als violetter Niederschlag, wenn eine Lösung von Cyanursäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupfervitriol gegossen wird; dieses Salz ist unlöslich in Wasser und in Ammoniak, seine Bildung wird desshalb als Reaction auf Cyanursäure benutzt.

580. Cyamelid, unlösliche Cyanursäure, ist die weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, in welche sich die Cyansäure von selbst umwandelt. Es entsteht auch, wenn cyansaures Kali mit rauchender Schwefelsäure, mit Salpetersäure, mit Oxalsäure oder Weinsäure zusammengerieben wird. Beim Erhitzen verwandelt es sich zum Theil in Cyansäure. Es löst sich in Kali unter Bildung von cyanursaurem Kali. Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfällt es zu Kohlensäure und Ammoniak.

581. Cyanilsäure. Durch Kochen von Mellon (§. 599) mit Salpetersäure erhielt Liebig grosse, perlmutterglänzende Blättchen oder prismatische Krystalle, die in Wasser weit löslicher sind als Cyanursäure, aber sonst in allen Eigenschaften mit dieser übereinstimmen und leicht z. B. durch Auflösen in Schwefelsäure und Zusatz von Wasser, in gewöhnliche Cyanursäure übergehen.

Schwefelverbindungen des Cyans.

582. Sulfocyansäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure = ΘNHS = CyHS (Winterl 1790; Porret 1808; 1814; Berzelius 1820).

[Von der Radicaltheorie als Wasserstoffverbindung des Radicals: Rhodan = CyS_2 angesehen.]

Die Sulfocyansäure steht zur Cyansäure in derselben Beziehung wie der Schwefelwasserstoff zum Wasser:

Wasser.	Schwefelwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$

Cyansäure.	Sulfocyansäure.
$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$

Die Analogie beider zeigt sich z. B. in der Bildung. Gerade so wie Cyanmetalle durch directe Aufnahme von Sauerstoff in Cyansäuresalze übergehen, so verbinden sie sich direct mit Schwefel zu Sulfocyansäuresalzen. Gerade so wie Cyan mit glühendem Kali oder kohlensaurem Kali ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali gibt, so liefert es mit einfach Schwefelkalium ein Gemenge von Cyankalium und Sulfocyankalium:

$$Cy\,Cy + \left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S = CyK + \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S$$

Auch die Zersetzungen sind völlig analog. Die Cyansäure zerfällt unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak:

$$\text{Ꞓ}NH\Theta + H_2\Theta = \text{Ꞓ}\Theta_2 + NH_3,$$

die Sulfocyansäure unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:

$$\text{Ꞓ}NHS + H_2S = \text{Ꞓ}S_2 + NH_3$$

Sulfocyansäure. Sie kann aus Sulfocyansäuresalzen durch stär- 583.
kere Säuren abgeschieden werden. Man erhält sie in trockenem Zustand durch Erhitzen des trockenen Sulfocyanquecksilbers mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure; in wässriger Lösung aus denselben Substanzen oder indem man Sulfocyanbaryum mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure fällt.

Die trockene Sulfocyansäure ist eine farblose Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend; sie wird bei — 12°,5 fest und siedet bei 85° (Artus), bei 102°5 (Vogel). Die trockene Säure zersetzt sich rasch:

Sulfocyansäure.		Persulfocyansäure.		Cyanwasserstoff.
$3\text{Ꞓ}NHS$	$=$	$\text{Ꞓ}_2N_2H_2S_3$	$+$	$\text{Ꞓ}NH$

Die wässrige Lösung zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen. Ein Theil der Säure zerfällt:

$$2\text{Ꞓ}NHS + 2H_2\Theta = \text{Ꞓ}\Theta_2 + \text{Ꞓ}S_2 + 2NH_3$$

ein anderer:

$$\text{Ꞓ}NHS + 2H_2\Theta = \text{Ꞓ}\Theta_2 + H_2S + NH_3;$$

gleichzeitig zerfällt ein Theil wie die trockene Säure und scheidet unter Entwicklung von Blausäure Persulfocyansäure aus. Setzt man zur wäss-

den Menge einer Mineralsäure versetzt, als weisses, aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver. Die Lösung dieses Salzes in Kalilauge scheidet auf Zusatz von Alkohol feine Nadeln des Salzes: $Cy_3HK_2\Theta_3$ ab. — Man kennt zwei diesen beiden Kalisalzen entsprechende Barytsalze. — Das neutrale Bleisalz: $Cy_3Pb_3\Theta_3 + 1^1/_2\ H_2\Theta$ wird am zweckmässigsten durch Eingiessen von basisch-essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) in einen Ueberschuss von heisser Cyanursäurelösung als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Das neutrale Silbersalz: $Cy_3Ag_3\Theta_3 + {}^1/_2\ H_2\Theta$ entsteht, wenn man salpetersaures Silberoxyd zu einer heissen Lösung von cyanursaurem Ammoniak, die einen Ueberschuss von Ammoniak enthält, eingiesst. Das saure Silbersalz: $Cy_3HAg_2\Theta_3$ wird am reinsten erhalten durch Fällen von essigsaurem Silberoxyd mit Cyanursäure in der Hitze. Ein Doppelsalz: $Cy_3AgPb_2\Theta_3 + H_2\Theta$ entsteht durch Kochen des neutralen Bleisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Cyanursaures Cuprammonium: $Cy_3H(NH_3Cu)_2\Theta_3 + H_2\Theta$ erhält man in schön violetten Krystallen, wenn man zu einer heissen Lösung von Cyanursäure in Ammoniak eine verdünnte Lösung von ammoniakalischem Kupfervitriol zufügt. Ein anderes Cuprammoniumsalz: $Cy_3H_2(NH_3Cu)\Theta_3$ entsteht als violetter Niederschlag, wenn eine Lösung von Cyanursäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupfervitriol gegossen wird; dieses Salz ist unlöslich in Wasser und in Ammoniak, seine Bildung wird desshalb als Reaction auf Cyanursäure benutzt.

580. Cyamelid, unlösliche Cyanursäure, ist die weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, in welche sich die Cyansäure von selbst umwandelt. Es entsteht auch, wenn cyansaures Kali mit rauchender Schwefelsäure, mit Salpetersäure, mit Oxalsäure oder Weinsäure zusammengerieben wird. Beim Erhitzen verwandelt es sich zum Theil in Cyansäure. Es löst sich in Kali unter Bildung von cyanursaurem Kali. Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfällt es zu Kohlensäure und Ammoniak.

581. Cyanilsäure. Durch Kochen von Mellon (§. 599) mit Salpetersäure erhielt Liebig grosse, perlmutterglänzende Blättchen oder prismatische Krystalle, die in Wasser weit löslicher sind als Cyanursäure, aber sonst in allen Eigenschaften mit dieser übereinstimmen und leicht z. B. durch Auflösen in Schwefelsäure und Zusatz von Wasser, in gewöhnliche Cyanursäure übergehen.

Schwefelverbindungen des Cyans.

582. Sulfocyansäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure $= \Theta NHS = CyHS$ (Winterl 1790; Porret 1808; 1814; Berzelius 1820).

[Von der Radicaltheorie als Wasserstoffverbindung des Radicals: Rhodan $= CyS_2$ angesehen.]

Die Sulfocyansäure steht zur Cyansäure in derselben Beziehung wie der Schwefelwasserstoff zum Wasser:

Wasser.	Schwefelwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$

Cyansäure. Sulfocyansäure.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$$

Die Analogie beider zeigt sich z. B. in der Bildung. Gerade so wie Cyanmetalle durch directe Aufnahme von Sauerstoff in Cyansäuresalze übergehen, so verbinden sie sich direct mit Schwefel zu Sulfocyansäuresalzen. Gerade so wie Cyan mit glühendem Kali oder kohlensaurem Kali ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali gibt, so liefert es mit einfach Schwefelkalium ein Gemenge von Cyankalium und Sulfocyankalium:

$$Cy\,\overline{\underline{Cy \quad\quad K}}\left.\begin{matrix}\\K\end{matrix}\right\}S = CyK + \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S$$

Auch die Zersetzungen sind völlig analog. Die Cyansäure zerfällt unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak:

$$\Theta NH\Theta + H_2\Theta = \Theta\Theta_2 + NH_3,$$

die Sulfocyansäure unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:

$$\Theta NHS + H_2S = \Theta S_2 + NH_3$$

Sulfocyansäure. Sie kann aus Sulfocyansäuresalzen durch stär- 583.
kere Säuren abgeschieden werden. Man erhält sie in trockenem Zustand durch Erhitzen des trockenen Sulfocyanquecksilbers mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure; in wässriger Lösung aus denselben Substanzen oder indem man Sulfocyanbaryum mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure fällt.

Die trockene Sulfocyansäure ist eine farblose Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend; sie wird bei — 12⁰,5 fest und siedet bei 85⁰ (Artus), bei 102⁰5 (Vogel). Die trockene Säure zersetzt sich rasch:

Sulfocyansäure. Persulfocyansäure. Cyanwasserstoff.

$$3\Theta NHS = \Theta_2N_2H_2S_3 + \Theta NH$$

Die wässrige Lösung zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen. Ein Theil der Säure zerfällt:

$$2\Theta NHS + 2H_2\Theta = \Theta\Theta_2 + \Theta S_2 + 2NH_3$$

ein anderer:

$$\Theta NHS + 2H_2\Theta = \Theta\Theta_2 + H_2S + NH_3;$$

gleichzeitig zerfällt ein Theil wie die trockene Säure und scheidet unter Entwicklung von Blausäure Persulfocyansäure aus. Setzt man zur wäss-

den Menge einer Mineralsäure versetzt, als weisses, aus kleinen Würfeln bestehendes Pulver. Die Lösung dieses Salzes in Kalilauge scheidet auf Zusatz von Alkohol feine Nadeln des Salzes: $Cy_3HK_2\Theta_3$ ab. — Man kennt zwei diesen beiden Kalisalzen entsprechende Barytsalze. — Das neutrale Bleisalz: $Cy_3Pb_3\Theta_3 + 1^1/_2\ H_2\Theta$ wird am zweckmässigsten durch Eingiessen von basisch-essigsaurem Bleioxyd (Bleiessig) in einen Ueberschuss von heisser Cyanursäurelösung als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten. Das neutrale Silbersalz: $Cy_3Ag_3\Theta_3 + {}^1/_2\ H_2\Theta$ entsteht, wenn man salpetersaures Silberoxyd zu einer heissen Lösung von cyanursaurem Ammoniak, die einen Ueberschuss von Ammoniak enthält, eingiesst. Das saure Silbersalz: $Cy_3HAg_2\Theta_3$ wird am reinsten erhalten durch Fällen von essigsaurem Silberoxyd mit Cyanursäure in der Hitze. Ein Doppelsalz: $Cy_3AgPb_2\Theta_3 + H_2\Theta$ entsteht durch Kochen des neutralen Bleisalzes mit salpetersaurem Silberoxyd. Cyanursaures Cuprammonium: $Cy_3H(NH_3Cu)_2\Theta_3 + H_2\Theta$ erhält man in schön violetten Krystallen, wenn man zu einer heissen Lösung von Cyanursäure in Ammoniak eine verdünnte Lösung von ammoniakalischem Kupfervitriol zufügt. Ein anderes Cuprammoniumsalz: $Cy_3H_2(NH_3Cu)\Theta_3$ entsteht als violetter Niederschlag, wenn eine Lösung von Cyanursäure zu einer ammoniakalischen Lösung von Kupfervitriol gegossen wird; dieses Salz ist unlöslich in Wasser und in Ammoniak, seine Bildung wird desshalb als Reaction auf Cyanursäure benutzt.

580. Cyamelid, unlösliche Cyanursäure, ist die weisse, amorphe, in Wasser unlösliche Masse, in welche sich die Cyansäure von selbst umwandelt. Es entsteht auch, wenn cyansaures Kali mit rauchender Schwefelsäure, mit Salpetersäure, mit Oxalsäure oder Weinsäure zusammengerieben wird. Beim Erhitzen verwandelt es sich zum Theil in Cyansäure. Es löst sich in Kali unter Bildung von cyanursaurem Kali. Beim Kochen mit Schwefelsäure zerfällt es zu Kohlensäure und Ammoniak.

581. Cyanilsäure. Durch Kochen von Mellon (§. 599) mit Salpetersäure erhielt Liebig grosse, perlmutterglänzende Blättchen oder prismatische Krystalle, die in Wasser weit löslicher sind als Cyanursäure, aber sonst in allen Eigenschaften mit dieser übereinstimmen und leicht z. B. durch Auflösen in Schwefelsäure und Zusatz von Wasser, in gewöhnliche Cyanursäure übergehen.

Schwefelverbindungen des Cyans.

582. Sulfocyansäure, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Rhodanwasserstoffsäure $=$ ӨNHS $=$ CyHS (Winterl 1790; Porret 1808; 1814; Berzelius 1820).

[Von der Radicaltheorie als Wasserstoffverbindung des Radicals: Rhodan $= CyS_2$ angesehen.]

Die Sulfocyansäure steht zur Cyansäure in derselben Beziehung wie der Schwefelwasserstoff zum Wasser:

Wasser.	Schwefelwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$

Cyansäure. Sulfocyansäure.

$$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\}S$$

Die Analogie beider zeigt sich z. B. in der Bildung. Gerade so wie Cyanmetalle durch directe Aufnahme von Sauerstoff in Cyansäuresalze übergehen, so verbinden sie sich direct mit Schwefel zu Sulfocyansäuresalzen. Gerade so wie Cyan mit glühendem Kali oder kohlensaurem Kali ein Gemenge von Cyankalium und cyansaurem Kali gibt, so liefert es mit einfach Schwefelkalium ein Gemenge von Cyankalium und Sulfocyankalium:

$$Cy\,\boxed{Cy \qquad\qquad K}\left.\begin{matrix}\\K\end{matrix}\right\}S = CyK + \left.\begin{matrix}Cy\\K\end{matrix}\right\}S$$

Auch die Zersetzungen sind völlig analog. Die Cyansäure zerfällt unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak:

$$\mathrm{CNH\Theta} + \mathrm{H_2\Theta} = \mathrm{C\Theta_2} + \mathrm{NH_3},$$

die Sulfocyansäure unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak:

$$\mathrm{CNHS} + \mathrm{H_2S} = \mathrm{CS_2} + \mathrm{NH_3}$$

Sulfocyansäure. Sie kann aus Sulfocyansäuresalzen durch stär- 583.
kere Säuren abgeschieden werden. Man erhält sie in trockenem Zustand durch Erhitzen des trockenen Sulfocyanquecksilbers mit Schwefelwasserstoff oder Salzsäure; in wässriger Lösung aus denselben Substanzen oder indem man Sulfocyanbaryum mit der genau hinreichenden Menge Schwefelsäure fällt.

Die trockene Sulfocyansäure ist eine farblose Flüssigkeit, der Essigsäure ähnlich riechend; sie wird bei — 12⁰,5 fest und siedet bei 85⁰ (Artus), bei 102⁰5 (Vogel). Die trockene Säure zersetzt sich rasch:

Sulfocyansäure.		Persulfocyansäure.		Cyanwasserstoff.
$3\mathrm{CNHS}$	=	$\mathrm{C_2N_2H_2S_3}$	+	CNH

Die wässrige Lösung zersetzt sich langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen. Ein Theil der Säure zerfällt:

$$2\mathrm{CNHS} + 2\mathrm{H_2\Theta} = \mathrm{C\Theta_2} + \mathrm{CS_2} + 2\mathrm{NH_3}$$

ein anderer:

$$\mathrm{CNHS} + 2\mathrm{H_2\Theta} = \mathrm{C\Theta_2} + \mathrm{H_2S} + \mathrm{NH_3};$$

gleichzeitig zerfällt ein Theil wie die trockene Säure und scheidet unter Entwicklung von Blausäure Persulfocyansäure aus. Setzt man zur wäss-

rigen Lösung Salzsäure, so zerfällt ein grösserer Theil in dieser Weise. Sättigt man die wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff, so zerfällt die Sulfocyansäure rasch zu Schwefelkohlenstoff und Ammoniak.

584. **Sulfocyansaure Salze.** Die Sulfocyansäure ist eine einbasische Säure. Sulfocyansaure Salze finden sich in geringer Menge im Speichel (§. 523). Sie bilden sich, wie oben erwähnt, durch directe Vereinigung von Schwefel mit Cyanmetallen und entstehen daher in sehr vielen Reactionen unter anderm auch bei der Fabrikation des Blutlaugensalzes (§. 541). Sie werden von starken Säuren zerlegt unter Freiwerden von Sulfocyansäure, die sich dann weiter zersetzt. Setzt man z. B. zur Lösung von Sulfocyankalium concentrirte Salzsäure, so bemerkt man den Geruch der Sulfocyansäure und ein übergedecktes Papier färbt sich roth durch Einwirkung der Sulfocyansäuredämpfe auf das Eisen des Papiers, aber die freigewordene Sulfocyansäure zersetzt sich rasch unter Bildung von **Persulfocyansäure** (§. 587). Salpetersäure oder Chlor zersetzen die Lösung von Sulfocyankalium unter Bildung von **Pseudoschwefelcyan** (§. 588). Glüht man Sulfocyankalium mit Eisen, so entsteht Cyankalium und Schwefeleisen.

Sulfocyanammonium. Man dampft Cyanwasserstoff mit mehrfachem Schwefelammonium zur Trockne ein und trennt das Sulfocyanammonium vom ausgeschiedenen Schwefel durch Wasser oder Alkohol. (Diese Bildung wird benützt bei der §. 526 besprochenen Reaction auf Blausäure.) Man digerirt die aus 180 Th. Blutlaugensalz mit 90 Th. Schwefelsäurehydrat und 40 Th. Wasser dargestellte Blausäure mit dem durch Sättigen von 60 Th. Ammoniaklösung (von 0,95 spec. Gew.) mit Schwefelwasserstoff, Zusatz von 180 Th. Ammoniaklösung und 60 Th. Schwefel erhaltenen Schwefelammonium, kocht bis alles Schwefelammonium unter Absatz von Schwefel zersetzt ist, filtrirt und dampft ein (**Liebig**).

Farblose, zerfliessliche, in Wasser und Alkohol sehr lösliche Tafeln, die bei 147° schmelzen und sich bei weiterem Erhitzen zersetzen unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff und Ammoniak, während **Melam** (§. 593) zurückbleibt, welches schliesslich in **Mellon** (§. 599) übergeht.

Sulfocyankalium. Man schmilzt Cyankalium mit Schwefel. Oder man schmilzt Ferrocyankalium (2 Th.) mit Schwefel (1 Th.) oder man schmilzt kohlensaures Kali (17 Th.) mit Schwefel (32 Th.) zu Schwefelleber und trägt trocknes Blutlaugensalz (46 Th.) ein (**Henneberg**). Man zieht am zweckmässigsten mit heissem Alkohol aus. Das Sulfocyankalium krystallisirt in wasserhellen Nadeln oder Säulen, die dem Salpeter ähnlich sind; es ist zerfliesslich, sehr löslich in Wasser, löslich in kaltem, weit reichlicher in heissem Alkohol. Es schmilzt bei Luftabschluss ohne Zersetzung, dabei wird es zunächst braun, dann grün, zuletzt schön indigblau, beim Erkalten aber wieder farblos (**Nöllner**).

Von den übrigen Sulfocyansäuresalzen sind die von **Natrium**, **Calcium**, **Magnesium**, **Baryum** und **Strontium** leicht löslich, sie geben mit Quecksilbercyanid krystallisirbare Doppelverbindungen. **Sulfocyanzink** ist ebenfalls löslich, **Sulfocyankadmium** weniger; beide sind krystallisirbar. Das **Sulfo-**

cyansilber ist ein weisser käsiger Niederschlag; unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren; es löst sich in Ammoniak und krystallisirt beim Verdunsten des Ammoniaks; es löst sich in Sulfocyankalium und in Sulfocyanammonium und erzeugt damit Doppelsalze, z. B.: $CyAgS + CyKS$, aus deren Lösung durch Zusatz von Wasser oder Salzsäure körniges, auf Zusatz von Ammoniak krystallisirtes Sulfocyansilber ausfällt. – Setzt man zu einer Lösung von Kupfervitriol Sulfocyankalium, so entsteht ein schwarzer krystallinischer Niederschlag von Sulfocyankupfer $= CyCuS$, das durch längeres Waschen oder auch beim Stehen in der Flüssigkeit zu weissem Halbsulfocyankupfer $CycuS$ (dem Kupferoxydul entsprechend) wird. Dieses weisse Salz wird direct erhalten, wenn man ein Gemenge von Kupfervitriol und Eisenvitriol mit Sulfocyankaliumlösung versetzt. — Durch Auflösen von metallischem Eisen in Sulfocyansäure wird eine grüne Lösung von Eisensulfocyanür erhalten, die im Vacuum Krystalle liefert. Eisenoxyd löst sich in Sulfocyansäure mit intensiv rother Farbe, die Lösung liefert im Vacuum eine krystallinische, fast schwarze Masse von Eisensulfocyanid (Claus). Dieses intensiv rothe Salz entsteht auch in wässriger Lösung durch doppelte Zersetzung von Eisenchlorid und Sulfocyankalium oder Sulfocyanammonium. Es wird seiner intensiven und charakteristischen Farbe wegen als Reaction auf Eisenoxydsalze und umgekehrt auf Sulfocyansäure und auf Blausäure benutzt (vgl. §. 526).

Platinsulfocyanverbindungen (Buckton 1854)*). Setzt 585.
man zu kalter Lösung von Sulfocyankalium eine Lösung von Platinchlorid, so entsteht der gewöhnliche Niederschlag von Kaliumplatinchlorid ($KPtCl_3$). Werden die beiden Lösungen warm gemischt, so setzt die intensiv weinrothe Flüssigkeit nach und nach glänzend rothe goldfarbige Blätter von Platinsulfocyankalium ab. Man erhält dieses Salz am besten, indem man in eine Lösung von Sulfocyankalium (5 Th.) unter Erwärmen Kaliumplatinchlorid (4 Th.) einträgt; aus der heiss filtrirten Lösung krystallisirt das Salz in dunkelcarminrothen grossen sechsseitigen Tafeln. Die Bildung dieses Salzes kann als doppelter Austausch der Metalle des Kaliumplatinchlorids gegen die äquivalente Menge Kalium des Sulfocyankaliums aufgefasst werden:

$$Cl_3 \boxed{\overset{''}{Pt}K} \quad \boxed{K_3}\, Cy_3S_3 = 3KCl + PtKCy_3S_3$$

Das Salz ist also für die Sulfocyansäure dasselbe, was das Kaliumplatinchlorid für die Salzsäure ist. Es kann auch als Doppelsalz von Sulfocyankalium mit Sulfocyanplatin angesehen werden: $KCyS + PtCy_2S_2$. Aus dem Kaliumsalz werden durch doppelte Zersetzung andere Platinsulfocyanide erhalten; aus der Bleiverbindung kann durch Schwefelsäure die Platinsulfocyansäure abgeschieden werden.

Platinchlorür oder Kaliumplatinchlorür gibt mit Sulfocyankalium ein ähnliches Salz, das Platinsulfocyanürkalium $= KPtCy_2S_2$

*) Lieb. Jahresb. 1854. 380.

($=KCyS + \overset{\prime}{Pt}CyS$), welches aus der orangerothen Lösung in rothen mikroskopischen Säulen krystallisirt.

586. Selenocyansäure, Selencyanwasserstoffsäure CyHSe.

(Berzelius: 1820, Crookes: 1851) *). Das Selen bildet Verbindungen, die den Sulfocyansäuresalzen vollständig analog sind.

587. Persulfocyansäure. Ueberschwefelblausäure; Xanthanwasserstoffsäure $= Cy_2H_2S_3$ (Wöhler 1821). — [Nach der Radicaltheorie Wasserstoffverbindung des Radicals: Xanthan $= CyS_3$.]

Ein Zersetzungsproduct der Sulfocyansäure (vgl. §. 584). Wird am besten erhalten, indem man eine concentrirte Lösung von Sulfocyankalium mit Salzsäuregas sättigt oder mit concentrirter wässriger Salzsäure mischt. Es entsteht anfangs ein weisser Niederschlag, der sich bald in gelbe Krystallnadeln verwandelt.

Die Persulfocyansäure ist in kaltem Wasser unlöslich; auch in siedendem Wasser löst sie sich nur wenig und krystallisirt beim Erkalten in langen goldgelben Nadeln. Die heisse wässrige Lösung gibt mit essigsaurem Bleioxyd ein gelbes Bleisalz: $Cy_2Pb_2S_3$. — Die Persulfocyansäure löst sich in kalter Schwefelsäure ohne Zersetzung und wird durch Wasser gefällt. Heisse Schwefelsäure und heisse Salzsäure zerstören sie unter Bildung von Kohlensäure, Ammoniak, Schwefelwasserstoff und Schwefel. Durch Alkalien wird sie zerlegt in Sulfocyansäuresalz und Schwefel:

$$Cy_2H_2S_3 = 2CyHS + S$$

Beim Erhitzen zerfällt sie unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff und etwas NH_3, dabei entsteht wahrscheinlich Melam (§. 593) und zuletzt Mellon (§. 599).

588. Pseudoschwefelcyan, Persulfocyan, sogenanntes Schwefelcyan, hat man das orangegelbe Pulver genannt, welches durch Chlor oder Salpetersäure aus einer Lösung von Sulfocyankalium gefällt wird (§. 584). Man hielt diesen Körper anfangs für das Radical der Sulfocyanverbindungen, d. h. für Schwefelcyan $CyS_2 = CyS$. Spätere Versuche haben gezeigt, dass er stets Wasserstoff enthält; seine Zusammensetzung ist wahrscheinlich: Cy_3HS_3 (Laurent u. Gerhardt); er kann dann als Persulfocyansäure betrachtet werden, in welcher 1 H durch Cy ersetzt ist.

Das Pseudoschwefelcyan ist ein amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether; löslich in Schwefelsäure, durch Wasser daraus fällbar. Beim Kochen mit Alkalien liefert es Sulfocyansäuresalze;

*) Lieb. Jahresb. 1851. 379.

beim Kochen mit Schwefelwasserstoffkalium neben andern Produkten Sulfomellonkalium (§. 597). — Beim Erhitzen zerfällt es in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Mellon (§. 599).

Cyanverbindungen des Ammoniaktyps.

Wenn man annimmt, das Radical Cyan ersetze nach und nach den 589.
Wasserstoff des Ammoniaks, so hätte man die folgenden drei Amide des Cyans:

Cyanamid.	Dicyanamid.	Tricyanamid.
$\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\rbrace N$	$\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\H\end{matrix}\right\rbrace N$	$\left.\begin{matrix}Cy\\Cy\\Cy\end{matrix}\right\rbrace N$
$= \Theta N_2H_2$	$= \Theta_2N_3H$	$= \Theta_3N_4$

Von diesen drei Amiden ist nur das erste mit Sicherheit bekannt.

Aber gerade so wie eine mit der Cyansäure polymere Cyanursäure, ein mit dem gasförmigen Chlorcyan polymeres festes Chlorcyan von dreifacher Moleculargrösse existirt, so kennt man eine Verbindung die mit dem Cyanamid polymer ist und die dreifache Moleculargrösse besitzt, das Melamin:

Cyanchlorid.	Cyansäure.	Cyanamid.
$CyCl$	$\left.\begin{matrix}Cy\\H\end{matrix}\right\rbrace \Theta$	$\left.\begin{matrix}Cy\\H\\H\end{matrix}\right\rbrace N$
Cyanurchlorid.	Cyanursäure.	Cyanuramid. (Melamin.)
Cy_3Cl_3	$\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\end{matrix}\right\rbrace \Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Cy_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\rbrace N_3$

Das Melamin steht demnach zur Cyanursäure in derselben Beziehung wie das Cyanamid zur Cyansäure; es ist das Amid der Cyanursäure.

Gerade so wie gasförmiges Chlorcyan von selbst in festes Chlorcyan, wie Cyansäure in Cyanursäure übergeht, so verwandelt sich das Cyanamid in höherer Temperatur in Melamin.

An das Melamin reihen sich noch an das Ammelin und die Melanurensäure, zwei Körper, die als intermediär zwischen dem Melamin und der Cyanursäure angesehen werden können:

Cyanursäure.	Melanurensäure.	Ammelin.	Melamin.
$\Theta_3N_3\Theta_3H_3$	$\Theta_3N_4\Theta_2H_4$	$\Theta_3N_5\Theta H_5$	$\Theta_3N_6H_6$
oder:			
$\left\lbrace\begin{matrix}\Theta N\Theta H\\\Theta N\Theta H\\\Theta N\Theta H\end{matrix}\right.$	$\left\lbrace\begin{matrix}\Theta N\Theta H\\\Theta N\Theta H\\\Theta NNH_2\end{matrix}\right.$	$\left\lbrace\begin{matrix}\Theta N\Theta H\\\Theta NNH_2\\\Theta NNH_2\end{matrix}\right.$	$\left\lbrace\begin{matrix}\Theta NNH_2\\\Theta NNH_2\\\Theta NNH_2\end{matrix}\right.$

Die Cyanursäure kann als eine Vereinigung von 3 Molecülen Cyansäure, das Melamin als eine Vereinigung von 3 Molecülen Cyanamid zu einem Molecül angesehen werden. Ebenso bilden 2 Mol. Cyansäure mit 1 Mol. Cyanamid die Melanurensäure; 1 Mol. Cyansäure mit 2 Mol. Cyanamid das Ammelin. Daraus erklärt sich die Leichtigkeit, mit welcher das Melamin in Ammelin, in Melanurensäure und schliesslich in Cyanursäure übergeht (§. 579).

An diese Körper schliessen sich ferner an: Melam, Ammelid, Hydrothiomellon, Chlorocyanamid, Cyamelursäure und Mellon.

590. C y a n a m i d. Lässt man gasförmiges Chlorcyan mit trocknem Ammoniakgas zusammentreten, so entsteht eine weisse feste Masse, die von B i n e a u entdeckt und für eine directe Verbindung, für C h l o r c y a n a m m o n i a k gehalten wurde. C l o ë z und C a n n i z z a r o zeigten (1851)*), dass sie ein Gemenge von Salmiak und Cyanamid ist. Lässt man die beiden Gase in trocknem Aether zusammentreten, so scheidet sich Salmiak aus und die Lösung hinterlässt beim Verdunsten krystallisirtes Cyanamid:

$$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases} \quad Cy\,Cl \quad = \quad N\begin{cases}Cy\\H\\H\end{cases} + HCl.$$

Flüssiges Chlorcyan erzeugt unter gleichen Bedingungen dieselbe Verbindung (H e n k e).

Das Cyanamid schmilzt bei 40⁰ und krystallisirt beim Erkalten. Es ist löslich in Alkohol und Aether, an feuchter Luft zerfliesslich. Es löst sich leicht in Wasser, geht aber beim Abdampfen der Lösung in Melamin über. Durch Aufnahme von Wasser, z. B. bei Zusatz eines Tropfens Salpetersäure zur wässrigen Lösung, wird es zu H a r n s t o f f **):

$$\underset{\text{Cyanamid.}}{ƟN_2H_2} + H_2Ɵ = \underset{\text{Harnstoff.}}{ƟƟN_2H_4}$$

Erhitzt man Cyanamid auf 150⁰, so wird es plötzlich unter Wärmeentwicklung fest, indem es in das polymere M e l a m i n übergeht (C l o ë z und C a n n i z z a r o).

591. M e l a m i n — $Ɵ_3N_6H_6$. Wird ausser durch die eben erwähnte Umwandlung des Cyanamids noch erhalten durch Einwirkung siedender verdünnter Kalilauge auf Melam (§. 593) (L i e b i g 1834) und langsames Eindampfen der Lösung. Grosse stark glänzende rhombische Octaëder; löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und Aether. — Es gibt mit Säu-

*) Lieb. Jahresb. 1851. 382.

**) Das Cyanamid ist cyansaures Ammoniak minus Wasser; der Harnstoff ist mit cyansaurem Ammoniak isomer §. 578.

ren krystallisirbare Salze; z. B.: $\Theta_3N_6H_6$, HCl und mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag: $\Theta_3N_6H_6 + Ag\Theta_3N$.

Polien — $\Theta_3N_6H_6$ (isomer mit Melamin) ist nach Völkel das weisse oder gelbweisse Pulver, welches bei längerem Erhitzen von Sulfocyanammonium auf 300° entsteht. Liebig hält es für identisch mit: 592.

Melam — $\Theta_6N_{11}H_9$ (Liebig 1834). Man erhält diesen Körper durch Erhitzen eines Gemenges von Sulfocyankalium (1 Th.) mit Salmiak (2 Th.). Man wäscht den Rückstand mit Wasser und kohlensaurem Kali und löst durch Kochen in mässig concentrirter Kalilauge. Beim Erkalten scheidet sich das Melam als weisses körniges Pulver aus. Durch längeres Kochen mit Alkalien wird es zu Melamin. Es zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Mellon (§. 599). Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, sowie beim Behandeln mit Salpetersäure liefert es Ammelin (§. 594). Dabei entsteht gleichzeitig, bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure wesentlich, Ammelid (§. 595). Durch Kochen mit conc. Salpetersäure entsteht Cyanursäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat cyansaures Kali. 593.

Ammelin — $\Theta_3N_5H_5\Theta$ (Liebig 1834). Entsteht beim Kochen von Melam mit verdünnter Schwefelsäure oder Kalilauge oder beim Kochen von Melamin mit verdünnter Salpetersäure. Es wird aus den Lösungen in Säuren durch Ammoniak oder kohlensaures Kali als weisses voluminöses Pulver gefällt. Es verhält sich gegen Säuren wie eine schwache Base. Mit Salpetersäure gibt es grosse Krystalle: $\Theta_3N_5H_5\Theta$, $N\Theta_3H$; mit salpetersaurem Silberoxyd einen krystallinischen Niederschlag: $\Theta_3N_5H_5\Theta + N\Theta_3Ag$. — Beim Erhitzen entwickelt es Ammoniak und lässt Mellon. Von concentrirter Schwefelsäure wird es zu Ammelid, von schmelzendem Kalihydrat zu cyansaurem Kali. 594.

Ammelid — $\Theta_6N_9H_9\Theta_3$ (Liebig 1834). Wird erhalten durch Lösen von Melam, Melamin oder Ammelin in Salpetersäure oder besser in concentrirter Schwefelsäure und Fällen mit Alkohol oder kohlensaurem Kali. Weisses in Wasser unlösliches Pulver; löslich in Säuren, ohne bestimmte Salze zu bilden. Es gibt mit salpetersaurem Silberoxyd eine krystallisirte Verbindung: $\Theta_6N_9H_9\Theta_3 + 2N\Theta_3Ag$. Bei anhaltendem Kochen mit Säuren oder Alkalien geht es in Cyanursäure, beim Schmelzen mit Kalihydrat in cyansaures Kali über. 595.

Melanurensäure — $\Theta_3N_4H_4\Theta_2$ (Wöhler und Liebig 1845). Bei anhaltendem Erhitzen von Harnstoff bleibt neben Cyanursäure, die man mit heissem Wasser auszieht, ein weisses kreideähnliches Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Alkalien und Säuren, daraus durch Neutralisation fällbar. Beim Erhitzen gibt es Ammoniak und Mellon, beim Kochen mit Alkalien oder Säuren unter Abgabe von Ammoniak Cyanursäure. 596.

Sulfomelanurensäure, Sulfomellonsäure, Hydrothiomellon, Schwefelmellonwasserstoffsäure $\Theta_3N_4H_4S_2$ (Jamieson 1846). Weisse in feinen Nadeln krystallisirende Säure, die durch Kochen von Pseudoschwefelcyan (§. 588) mit Schwefelwasserstoffkalium erhalten wird. Gibt beim Erhitzen Schwefelwasserstoff und Mellon; beim Kochen mit Säuren Cyanursäure. 597.

Chlorocyanamid — $\Theta_3N_5H_8Cl$ (Liebig 1834). Entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf festes Chlorcyan (§. 568). Weisses Pulver, selbst in siedendem Wasser wenig löslich. Liefert beim Erhitzen Mellon, beim Erwärmen mit Kalilauge Ammelin (§. 594). 598.

599. Mellon. Mit dem Namen: Mellon oder rohes Mellon hat man das an Kohlenstoff und Stickstoff reiche hellgelbe Pulver bezeichnet, welches bei anhaltendem Erhitzen von sulfocyansaurem Ammoniak oder Quecksilber, von Persulfocyansäure, Pseudoschwefelcyan, Melam, Melamin, Ammelin, Ammelid, Melanurensäure, Sulfomellonsäure oder Chlorocyanamid zurückbleibt. Die zahlreichen Analysen dieses Körpers (von Liebig, Völkel, Laurent und Gerhardt etc.) gaben wenig übereinstimmende Resultate; bei den meisten wurde ein wenn gleich geringer Gehalt an Wasserstoff gefunden.

Es scheint als ob dieses rohe Mellon, wenn man die Zersetzung im geeigneten Moment unterbricht, aus Dicyanuramid (Dreifach-Dicyanamid) bestehe; wenigstens stimmen einzelne Analysen genau mit dieser Formel überein *). Durch weiteres Erhitzen wird der Rückstand unter Verlust von Ammoniak stets reicher an Kohlenstoff.

Ob es gelingt durch langes Erhitzen allen Wasserstoff in Form von Ammoniak auszutreiben und so einen Körper von der Zusammensetzung des Tricyanuramid's (Dreifach-Tricyanamid's) zu erhalten ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt **). Bei fortgesetztem Erhitzen verflüchtigt sich alles und es entweicht ein Gemenge von Cyan und Stickstoff.

Diese Uebergänge erscheinen wahrscheinlich; wenigstens zeigen die folgenden Formeln, dass das Cyanuramid (Melamin) durch fortwährenden Verlust von Ammoniak in Melam, Dicyanuramid, Mellonwasserstoff (§. 600) und zuletzt in Tricyanuramid übergehen kann:

Cyanuramid. Melam.

$$2\Theta_3N_6H_6 \quad - \quad NH_3 \quad = \quad \Theta_6N_{11}H_9$$

Cyanuramid. Dicyanuramid.

$$2\Theta_3N_6H_6 \quad - \quad 3NH_3 \quad = \quad \Theta_6N_9H_3$$

*) Z. B. die folgenden:

Dicyanamid berechnet:			gefunden: a. Völkel.	b. Laurent u.	c. Gerhardt.
Θ_2	24	35.82	35.57	35.73	35.8
N_3	42	62.69	62.85	62.50	62.4
H	1	1.49	1.58	1.77	1.8
	67	100.00			

a) aus Sulfocyanammonium, b) aus Pseudoschwefelcyan, c) aus Ammelin.

**) Die beim Erhitzen von Quecksilbersulfocyanür oder Sulfocyanid bleibenden Rückstände können, wenn die Salze völlig rein sind, nicht wohl Wasserstoff enthalten. Beim Erhitzen von Mellonquecksilber bis die entweichenden Gase auf 3 Vol. Cyan ein Vol. Stickstoff enthalten, wird nach früheren Angaben Liebig's (Ann. Chem. Pharm. L. 355.) das Mellon reiner erhalten als bei anderen Darstellungsweisen.

Dicyanuramid.				Mellonwasserstoff.
$3\Theta_6N_9H_3$	$-$	NH_3	$=$	$2\Theta_9N_{13}H_3$
Mellonwasserstoff.				Tricyanuramid.
$\Theta_9N_{13}H_3$	$-$	NH_3	$=$	Θ_9N_{12}

Das rohe Mellon ist ein gelbes, sehr leichtes und stark abfärbendes Pulver, unlöslich in Wasser. Mit kochender Salpetersäure gibt es Cyanilsäure (§. 581) mit Kalilauge in der Kälte Mellonkalium, beim Kochen Cyamelursäure (§. 601). Beim Erhitzen mit Kalium, mit Jodkalium, Bromkalium, Sulfocyankalium etc. liefert es Mellonkalium.

Mellonverbindungen $\Theta_9N_{13}M_3$ *).

Das Mellonkalium entsteht ausser durch die eben angegebenen Reactionen noch bei vielen Zersetzungen; so stets durch Einwirkung einer amidartigen Verbindung des Cyans auf Kalisalze, durch Einwirkung einer Sulfocyanverbindung auf Kalisalze oder durch Zersetzung des Sulfocyankaliums unter geeigneten Bedingungen. Trägt man z. B. rohes Mellon (oder calcinirtes Melam etc.) in schmelzendes Sulfocyankalium, so wird unter Entweichen von Schwefelkohlenstoff, nicht nur aus dem angewandten Mellon, sondern mit gleichzeitiger Verwendung der Elemente des Sulfocyankaliums Mellonkalium gebildet. Trägt man Sulfocyankupfer in schmelzendes Sulfocyankalium, so entweicht Schwefelkohlenstoff und es bleibt Schwefelmetall und Mellonkalium. Auch durch Erhitzen von Schwefel und Blutlaugensalz (z. B. bei zu starkem Erhitzen des zur Darstellung von Sulfocyankalium dienenden Gemenges (§. 584) wird, offenbar durch gegenseitige Zersetzung des anfangs gebildeten Sulfocyankaliums und Sulfocyaneisens, Mellonkalium gebildet. Alle diese Bildungen aus Sulfocyanmetall sind verständlich, wenn man sich erinnert, dass ein Sulfocyanmetall die Elemente von Schwefelkohlenstoff, Schwefelmetall und Mellonmetall enthält: 600.

Sulfocyanmetall.		Mellonmetall.				
$13\Theta NSM$	$=$	$\Theta_9N_{13}M_3$	$+$	$5M_2S$	$+$	$4\Theta S_2$

Liebig empfiehlt zur Darstellung von Mellonkalium: Eintragen von Antimonchlorür (3 Th.) in schmelzendes Sulfocyankalium (7 Th.). Das Antimon bindet dabei einen Theil des Schwefels während ein anderer Theil als Schwefelkohlenstoff entweicht. Das so erhaltene Mellonkalium $= \Theta_9N_{13}K_3 + 5H_2\Theta$ stellt weisse sehr feine Nadeln dar, die in heissem Wasser sehr löslich sind, in kaltem weniger (100 Th. Wasser

*) Vgl. Liebig's Untersuchungen über Mellonverbindungen. Ann. Chem. Pharm. X. 8; L. 337; LVII. 111; LXI. 262; XCV. 257.

— 2,67 Th.) und in Alkohol unlöslich sind. Aus diesem neutralem Salz erhält man ein saures Salz: $\Theta_9N_{13}HK_2 + 3H_2\Theta$ in glänzenden Krystallblättchen, wenn man die heisse wässrige Lösung mit Essigsäure versetzt. Ein anderes saures Salz $= \Theta_9N_{13}H_2K$, entsteht als weisser Niederschlag, wenn man die Lösung des neutralen Salzes in Salzsäure giesst. Mellonsilber und Mellonquecksilber sind weisse Niederschläge; aus letzterem erhält man durch Schwefelwasserstoff die Mellonwasserstoffsäure in wässriger Lösung. Das Mellonquecksilber zerfällt beim Glühen in ein Gemenge von 4 Vol. Stickgas und 9 Vol. Cyan; das Mellonsilber hinterlässt dabei Paracyansilber.

Kocht man Mellonkalium mit Salzsäure, so entsteht Salmiak, Chlorkalium und Cyanursäure; durch Kochen mit Salpetersäure entsteht Cyanilsäure (§. 581); durch anhaltendes Kochen mit Kalilauge entsteht unter Entweichen von Ammoniak Ammelid und Cyamelursäure (§. 601); später Melanurensäure und endlich Cyanursäure.

601. Cyamelursäure $\Theta_6N_7H_3\Theta_3$ (Henneberg 1850). Beim Kochen von Mellonkalium oder rohem Mellon mit Kalilauge entsteht das Kalisalz dieser Säure, aus dem durch doppelte Zersetzung die anderen Salze und die Säure selbst dargestellt werden.

602. Die folgende Tabelle ist vielleicht geeignet die Beziehungen der im Vorhergehenden beschriebenen amidartigen Verbindungen des Cyans untereinander und zu der Cyanursäure klarer hervortreten zu lassen:

In der ersten Spalte sind die einfacheren dieser Verbindungen in empirischen Formeln dargestellt. Man sieht, dass Ammelin und Melanurensäure intermediär sind zwischen Cyanuramid (Melamin) und Cyanursäure. Jedes niedere Glied unterscheidet sich von dem höheren dadurch, dass NH_2 durch $H\Theta$ ersetzt ist, (Verhältniss einer Säure zu ihrem Amid). — Die Sulfomelanurensäure (Hydrothiomellon §. 597) ist Melanurensäure, deren Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Die zweite Spalte enthält die Formeln derselben Körper verdoppelt um die Vergleichung mit Melam und Ammelid zu erleichtern. Das Melam ist Melamin minus Ammoniak. Das Ammelid steht zwischen dem Ammelin und der Melanurensäure in derselben Weise in der Mitte, wie das Ammelin zwischen Melamin und Melanurensäure und wie die Melanurensäure zwischen Ammelin und Cyanursäure. Ammelin, Ammelid und Melanurensäure sind also Uebergänge des Cyanuramid's (Melamin's) in Cyanursäure; Uebergänge, die in der That durch Säuren und durch Alkalien verwirklicht werden können. Dabei entsteht durch Aufnahme von Wasser und Austreten von Ammoniak stets ein der Säure näher stehender Körper und schliesslich die Säure selbst. Man hat:

Melamin. Ammelin.

$$\Theta_3N_6H_6 + H_2\Theta - NH_3 = \Theta_3N_5H_5\Theta$$

Ammelin. Ammelid.

$$2\Theta_3N_5H_5\Theta + H_2\Theta - NH_3 = \Theta_6N_9H_9\Theta_3$$

Ammelid. Melanurensäure.

$$\Theta_6N_9H_9\Theta_3 + H_2\Theta - NH_3 = 2\Theta_3N_4H_4\Theta_2$$

Melanurensäure. Cyanursäure.

$$\Theta_3N_4H_4\Theta_2 + H_2\Theta - NH_3 = \Theta_3N_3H_3\Theta_3$$

In der dritten Spalte sind die Formeln so geschrieben, dass die Körper als Additionen von einem Amid des Cyans mit Cyansäure, einer andern Cyanverbindung oder mit Ammoniak betrachtet werden können. Das Melamin ist dreimal Cyanamid; Ammelin, Ammelid und Melanurensäure enthalten 2 oder 1 Cyanamid mit 1 oder 2 Cyansäure. Die Sulfomelanurensäure ist: Cyanamid + 2 Sulfocyansäure, das Chlorocyanamid ist 2 Cyanamid + Chlorcyan. — Mellonwasserstoff erscheint als 3 Tricyanamid + Ammoniak (oder auch als 3 Dicyanamid + 1 Tricyanamid). Melam als 2 Tricyanamid + 3 Ammoniak (oder auch als 3 Cyanamid + 2 Dicyanamid). Die Cyamelursäure ist: Tricyanamid + Cyanursäure.

In der vierten Spalte endlich sind die Formeln typisch geschrieben, mit Annahme des dreiatomigen Radicals: $\overset{'''}{\Theta_3N_3}$ (Radical der Cyanursäure und des festen Chlorcyan's). Man sieht, dass alle diese Körper noch durch verhältnissmässig einfache Formeln dargestellt werden können. Das Melamin ist das Amid dieses Radical's. Ammelin und Melanurensäure sind die beiden Aminsäuren. Das Ammelid und die Cyamelursäure sind Aminsäuren von complicirterem Typus. Das Melam und die Mellonwasserstoffsäure sind complicirter zusammengesetzte Amide; das Melam steht zwischen dem Cynuramid und dem Diacyanuramid; die Mellonwasserstoffsäure nähert sich dem Tricyanuramid *).

*) Gerhardt hält das Melam für isomer mit dem Melamin; das Ammelid für identisch mit Melanurensäure. Für die Mellonverbindungen hatte Liebig früher die Formel: Θ_3N_4M oder $\Theta_6N_8M_2$ gegeben. Gerhardt schlug die Formel: $\Theta_6N_9HM_2$ vor, um die Mellonwasserstoffsäure als Amid des Cyans betrachten zu können. Für die Cyamelursäure, deren Formel Henneberg unentschieden gelassen hatte ($\Theta_6N_7\Theta_3H_3$ oder $\Theta_6N_7\Theta_3H_4$) gebraucht Gerhardt die Formel: $\Theta_6N_8\Theta_2H_4$. In neuerer Zeit hat Liebig für die Mellonverbindungen die Formel: $\Theta_9N_{13}M_3$, für die Cyamelursäure die Formel: $\Theta_6N_7\Theta_3H_3$ festgestellt. Er hat dabei mit Recht hervorgehoben, dass die Resultate experimenteller Arbeiten wohl durch neue Versuche widerlegt, nicht aber durch Interpretation bei Seite geschoben werden können. Wir ziehen es desshalb vor, die Versuchsresultate vorerst als solche gelten zu lassen und die Beziehungen dieser merkwürdigen Körper so weit hervorzuheben, als dies bei dem jetzigen Stand unserer thatsächlichen Kenntnisse und unserer theoretischen Ansichten möglich ist.

Namen.	I.	II.	III.	IV.
Melam		$\Theta_6N_{11}H_9$	$\left.\begin{matrix}2Cy_3N\\3H_3N\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\\Theta_3\overset{'''}{H}_3\\H_9\end{matrix}\right\}N_5$
Melamin	$\Theta_3N_6H_6$	$\Theta_6N_{12}H_{12}$	$3CyH_2N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$
Ammelin	$\Theta_3N_5H_5\Theta$	$\Theta_6N_{10}H_{10}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}2CyH_2N\\CyH\ \Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\\Theta\end{matrix}$
Ammelid		$\Theta_6N_9H_9\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}CyH_2N\\CyH\ \Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_9\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_3\\\Theta_3\end{matrix}$
Melanurensäure	$\Theta_3N_4H_4\Theta_2$	$\Theta_6N_8H_8\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}CyH_2N\\2CyH\ \Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\\Theta_2\end{matrix}$
Cyanursäure	$\Theta_3N_3H_3\Theta_3$	$\Theta_6N_6H_6\Theta_6$	$3CyH\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Sulfomelanurensäure	$\Theta_3N_4H_4S_2$		$\left.\begin{matrix}CyH_2N\\2CyH\ S\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\S_2\end{matrix}$
Chlorocyanamid	$\Theta_3N_5H_4Cl$		$\left.\begin{matrix}2CyH_2N\\CyCl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\Cl\end{matrix}$
Cyamelursäure		$\Theta_6N_7H_3\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Cy_3N\\3CyH\Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\\Theta_3\end{matrix}$
Mellonwasserstoffsäure		$\Theta_9N_{13}H_3$	$\left.\begin{matrix}3Cy_3N\\H_3N\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\\Theta_3\overset{'''}{N}_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_4$

Erste Klasse.

F e t t k ö r p e r.

Die Gruppe der Fettkörper umfasst alle die Substanzen, in welchen man die Kohlenstoffatome als in einfachster Weise aneinandergelagert annehmen kann (vgl. §. 273). 603.

Die folgende Tabelle ist vielleicht geeignet die Beziehungen der dieser Körperklasse angehörigen Substanzen und der von der Typentheorie in ihnen angenommenen Radicale hervortreten zu lassen. Die Tabelle enthält ausser den allgemeinen Formeln noch als Beispiele die Formeln einzelner, den verschiedenen Gruppen zugehörigen Verbindungen. Es sind dabei die dem Wassertyp zugehörigen Verbindungen gewählt, weil diese in den meisten Fällen besonders wichtig sind und weil sie häufig den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Verbindungen derselben Radicale darbieten.

Die leitenden Ideen dieser Klassifikation sind §. 383 entwickelt; es ist dort und §§. 296 ff. gezeigt worden, dass die Basicität eines Radicales durch Austritt von je 1 Atom H stets um eine Einheit erhöht wird, so dass aus einatomigen Radicalen durch Austritt von 1 At. H zweiatomige, aus diesen durch Austritt von 1 At. H dreiatomige Radicale entstehen u. s. f. — Es mag jetzt zugefügt werden, dass die dem Wassertyp zugehörigen Verbindungen der nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Radicale (Kohlenwasserstoffradicale) die sog. Alkohole sind, während die dem Wassertyp zugehörigen Verbindungen der sauerstoffhaltigen Radicale den Charakter von Säuren besitzen. Es zeigt sich ferner, dass diejenigen Säuren, deren Radicale 1 At. Θ enthalten einbasisch sind, d. h. 1 At. des typischen Wasserstoffs besonders leicht gegen Metalle austauschen (selbst wenn 2 oder 3 Atome typischen Wasserstoffs vorhanden sind); dass die Säuren der 2 At. Θ enthaltenden Radicale zweibasisch und die drei At. Θ im Radical enthaltenden Säuren dreibasisch sind. Die Basicität einer Säure, d. h. die Anzahl der Wasserstoffatome, die besonders leicht gegen Metalle ausgetauscht werden, ist also unabhängig von der Atomigkeit des Radicals und von der Gesammtzahl der typischen Wasserstoffatome aber abhängig von der Anzahl der im Radical enthalten Sauerstoffatome (vgl. §§. 215, 216, 293). Man muss demnach Basicität von Atomigkeit unterscheiden. So sind z. B. die Glycolsäure und die Milchsäure zweiatomig aber einbasisch; die Glycerinsäure ist dreiatomig und einbasisch.

Namen.	I.	II.	III.	IV.
Melam		$\Theta_6N_{11}H_9$	$\left.\begin{matrix}2Cy_3N\\3H_3N\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\\Theta_3'''H_3\\H_9\end{matrix}\right\}N_5$
Melamin	$\Theta_3N_6H_6$	$\Theta_6N_{12}H_{12}$	$3CyH_2N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\H_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_3$
Ammelin	$\Theta_3N_5H_5\Theta$	$\Theta_6N_{10}H_{10}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}2CyH_2N\\CyH\ \Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\H_3\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\\Theta\end{matrix}$
Ammelid		$\Theta_6N_9H_9\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}CyH_2N\\CyH\ \Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\\Theta_3'''N_3\\H_9\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_3\\\Theta_3\end{matrix}$
Melanurensäure	$\Theta_3N_4H_4\Theta_2$	$\Theta_6N_8H_8\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}CyH_2N\\2CyH\ \Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\\Theta_2\end{matrix}$
Cyanursäure	$\Theta_3N_3H_3\Theta_3$	$\Theta_6N_6H_6\Theta_6$	$3CyH\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Sulfomelanurensäure	$\Theta_3N_4H_4S_2$		$\left.\begin{matrix}CyH_2N\\2CyH\ S\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\S_2\end{matrix}$
Chlorocyanamid	$\Theta_3N_5H_4Cl$		$\left.\begin{matrix}2CyH_2N\\CyCl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\H_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N_2\\Cl\end{matrix}$
Cyamelursäure		$\Theta_6N_7H_3\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Cy_3N\\3CyH\Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\\Theta_3'''N_3\\H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\\Theta_3\end{matrix}$
Mellonwasserstoffsäure		$\Theta_9N_{13}H_3$	$\left.\begin{matrix}3Cy_3N\\H_3N\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3'''N_3\\\Theta_3'''N_3\\\Theta_3'''N_3\\H_3\end{matrix}\right\}N_4$

Erste Klasse.

F e t t k ö r p e r.

Die Gruppe der Fettkörper umfasst alle die Substanzen, in welchen 603. man die Kohlenstoffatome als in einfachster Weise aneinandergelagert annehmen kann (vgl. §. 273).

Die folgende Tabelle ist vielleicht geeignet die Beziehungen der dieser Körperklasse angehörigen Substanzen und der von der Typentheorie in ihnen angenommenen Radicale hervortreten zu lassen. Die Tabelle enthält ausser den allgemeinen Formeln noch als Beispiele die Formeln einzelner, den verschiedenen Gruppen zugehörigen Verbindungen. Es sind dabei die dem Wassertyp zugehörigen Verbindungen gewählt, weil diese in den meisten Fällen besonders wichtig sind und weil sie häufig den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Verbindungen derselben Radicale darbieten.

Die leitenden Ideen dieser Klassifikation sind §. 383 entwickelt; es ist dort und §§. 296 ff. gezeigt worden, dass die Basicität eines Radicales durch Austritt von je 1 Atom H stets um eine Einheit erhöht wird, so dass aus einatomigen Radicalen durch Austritt von 1 At. H zweiatomige, aus diesen durch Austritt von 1 At. H dreiatomige Radicale entstehen u. s. f. — Es mag jetzt zugefügt werden, dass die dem Wassertyp zugehörigen Verbindungen der nur Kohlenstoff und Wasserstoff enthaltenden Radicale (Kohlenwasserstoffradicale) die sog. Alkohole sind, während die dem Wassertyp zugehörigen Verbindungen der sauerstoffhaltigen Radicale den Charakter von Säuren besitzen. Es zeigt sich ferner, dass diejenigen Säuren, deren Radicale 1 At. Θ enthalten einbasisch sind, d. h. 1 At. des typischen Wasserstoffs besonders leicht gegen Metalle austauschen (selbst wenn 2 oder 3 Atome typischen Wasserstoffs vorhanden sind); dass die Säuren der 2 At. Θ enthaltenden Radicale zweibasisch und die drei At. Θ im Radical enthaltenden Säuren dreibasisch sind. Die Basicität einer Säure, d. h. die Anzahl der Wasserstoffatome, die besonders leicht gegen Metalle ausgetauscht werden, ist also unabhängig von der Atomigkeit des Radicals und von der Gesammtzahl der typischen Wasserstoffatome aber abhängig von der Anzahl der im Radical enthalten Sauerstoffatome (vgl. §§. 215, 216, 293). Man muss demnach Basicität von Atomigkeit unterscheiden. So sind z. B. die Glycolsäure und die Milchsäure zweiatomig aber einbasisch; die Glycerinsäure ist dreiatomig und einbasisch.

604.

	Alkohole.	Säuren einbasisch.	Säuren zweibasisch.	Säuren dreibasisch.
einatomig.	Gruppe I.	Gruppe II.		
	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime}{H}_{2n+1}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime}{H}_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$		
	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H}_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ Aethylalkohol.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure.		
	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime}{H}_7\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ Propylalkohol.	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime}{H}_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ Propionsäure.		
zweiatomig.	Gruppe III.	Gruppe IV.	Gruppe V.	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-2}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-4}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Glycol.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Glycolsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime\prime}{\Theta}_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Oxalsäure.	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_6\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Propylglycol.	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Milchsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Bernsteinsäure.	
dreiatomig.	Gruppe VI.	Gruppe VII.	Gruppe VIII.	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime\prime\prime}{H}_{2n-1}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime\prime\prime}{H}_{2n-3}\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime\prime\prime}{H}_{2n-5}\Theta_2\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	
	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime\prime}{H}_5\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Glycerin.	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime\prime}{H}_3\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Glycerinsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{\prime\prime\prime}{H}_3\Theta_2\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Aepfelsäure.	

	Alkohole.	Säuren einbasisch.	Säuren zweibasisch.	Säuren dreibasisch.
			Gruppe IX.	Gruppe X.
vieratomig.	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_nH_{2n-2}}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_nH_{2n-4}\Theta}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_nH_{2n-6}\Theta_2}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_nH_{2n-8}\Theta_3}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$
		$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_6H_8\Theta}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_4H_2\Theta_2}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta_6H_4\Theta_3}\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$
		Mannitan. (?)	Weinsäure.	Citronens. (?) *)
	Gruppe XI.	Gruppe XII.		
einatomig.	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_nH_{2n-1}}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_nH_{2n-3}\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$		
	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_3H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_3H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$		
	Allylalkohol.	Acrylsäure.		

Besonderes Interesse bieten diejenigen Metamorphosen dar, bei wel- 605.
chen aus Substanzen, die ein bestimmtes Radical enthalten, Verbindungen von anderem Radical erzeugt werden. Die wichtigsten dieser Metamorphosen sind im Folgenden zusammengestellt.

I. Uebergang eines Radicals in ein anderes von gleichem Kohlenstoffgehalt und gleicher Basicität. — Vertretung von Wasserstoff durch Sauerstoff.

Durch oxydirende Einflüsse gehen die Alkohole (Gruppe I.) in Aldehyde und in Säuren (Gruppe II.) über (§§. 212, 285 und 620). Z. B.:

Aethylalkohol.	Aldehyd.	Essigsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Die Glycole (Gr. III.) liefern Säuren der Milchsäurereihe (Gr. IV.), die ihrerseits wieder in Säuren der Oxalsäurereihe (Gr. V.) übergehen **):

Glycol.	Glycolsäure.	Oxalsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2\Theta_2}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

*) Die Citronensäure und das Mannitan sind in der Tabelle aufgeführt, obgleich ihre typischen Formeln noch nicht mit Sicherheit festgestellt sind. Wahrscheinlich werden, nach genauerer Untersuchung, sich noch eine Anzahl anderer Substanzen dieser Tabelle einordnen lassen; z. B.:

Zucker.	Mannit.	Zuckersäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{V}{\Theta_6H_7\Theta}\\ H_5\end{matrix}\right\}\Theta_5$	$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{\Theta_6H_8}\\ H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$	$\left.\begin{matrix}\overset{VI}{\Theta_6H_4\Theta_2}\\ H_6\end{matrix}\right\}\Theta_6$

**) Wurtz. 1856.

Ebenso geht Glycerin (Gr. VI.) in Glycerinsäure (Gr. VII.) über *):

Glycerin.	Glycerinsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{H_3}\Theta\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

und Allylalkohol (Gr. XI.) wird zu Acrolein und Acrylsäure (Gr. XII.) **):

Allylalkohol.	Acrolein.	Acrylsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H_5}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H_3}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H_3}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

In umgekehrter Weise den Sauerstoff eines Radicales wieder durch Wasserstoff zu ersetzen, ist bis jetzt nicht gelungen.

606. II. Uebergang eines Radicals in ein anderes von gleichem Kohlenstoffgehalt aber von veränderter Basicität:

A. Durch Austritt von Wasserstoff und umgekehrt. Die Verbindungen der einatomigen Radicale (Gr. I.) gehen durch Verlust von 1 At. H in zweiatomige Radicale (Gr. III.) über:

Aethylalkohol.	Aethylen.	Carbylsulfat.	Isäthionsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H_5}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\Theta_2\overset{''}{H_4}$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H_4}\\\overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta\\\left.\begin{matrix}\\\overset{''}{S}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H_4}\\\overset{''}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Die zweiatomigen Radicale (Gr. III.) gehen durch Verlust von 1 At. H, die einatomigen Radicale (Gr. I.) durch Verlust von 2 At. H über in dreiatomige Radicale (Gr. VI.). Z. B.:

Methylchlorid.	Chloroform.	s. g. dreibasischer Ameisensäureäther.
$\overset{'}{\Theta}H_3.Cl$	$\overset{'''}{\Theta}H.Cl_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta}H\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Ebenso gehen die einatomigen Radicale der einbasischen Säuren (Gr. II.) durch Verlust von 1 At. H über in Verbindungen der zweiatomigen Radicale (Gr. IV.). Z. B. ***):

Essigsäure.	Glycolsäure.	Glycocoll.	Sulfoessigsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H_3}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\\\Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}H\\\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\\\overset{''}{S}\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2\end{matrix}$

*) Debus 1857 (Ann. Chem. Pharm. CVI. 79). Socoloff 1858 (Ann. Chem. Pharm. CVI. 95).

**) Cahours und Hofmann 1856. (Ann. Chem. Pharm. C. 356; CII. 285).

***) R. Hofmann 1857. Ann. Chem. Pharm. CII, 12; Kekulé 1858. Ann. Chem. Pharm. CV. 286; Perkin und Duppa 1858. Ann. Chem. Pharm. CVIII. 106.

Endlich kann die Bernsteinsäure (Gr. V.), indem ihr Radical 2 At. H verliert, in Weinsäure (Gr. IX.) umgewandelt werden *):

Bernsteinsäure.	Weinsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_4H_4O_2} \\ H_2\end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{C_4H_2O_2} \\ H_4\end{matrix}\right\} O_4$

Solche Metamorphosen sind bis jetzt durch drei Reactionen ausgeführt:

1) Die dem Wassertyp zugehörige Verbindung des Radicals verliert unter dem Einfluss wasserentziehender Substanzen Wasser, indem der typische Sauerstoff mit dem typischen Wasserstoff und 1 At. H des Radicals austritt, z. B. Alkohol zu Aethylen.
2) Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid (vgl. §. 355), z. B. Bildung von Carbylsulfat und von Isäthionsäure aus Alkohol, Bildung von Sulfoessigsäure aus Essigsäure.
3) Durch vorhergehende Vertretung des Wasserstoffs im Radical durch Chlor oder Brom. So stellt man z. B. aus Essigsäure zunächst Monochlor- oder Monobromessigsäure dar, die sich dann mit Wasser oder mit Ammoniak zu Glycolsäure oder zu Glycocoll umsetzen (vgl. §. 302). Ebenso bereitet man aus Bernsteinsäure zunächst Bibrombernsteinsäure, deren Silbersalz dann mit Wasser sich zersetzt unter Bildung von Weinsäure.

In umgekehrter Weise gehen die Radicale durch Aufnahme von Wasserstoff, ohne weitere Veränderung, in andere Radicale von geringerer Basicität über **). So wird: 607.

Aus Aethylen durch Einwirkung von Salzsäure oder von Schwefelsäure:

Aethylen.	Aethylchlorid.	Aethylschwefelsäure.	Alkohol.
$\overset{''}{C_2H_4}$	$\overset{'}{C_2H_5}.Cl$	$\left.\begin{matrix}\overset{'}{C_2H_5} \\ \overset{''}{SO_2} \\ H\end{matrix}\right\} O_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{'}{C_2H_5} \\ H\end{matrix}\right\} O$

Ebenso entsteht aus Kohlenoxyd (Gr. IV.) durch Kalihydrat die Ameisensäure (Gr. II.) ***).

Kohlenoxyd.	Ameisensäure.
$\overset{''}{CO}$	$\left.\begin{matrix}\overset{'}{CHO} \\ H\end{matrix}\right\} O$

Aus Glycerin entsteht durch Einwirkung von Jodphosphor (P_2J_4) erst Jodpropylen, welches durch umgekehrte Substitution zu Propylen wird †):

*) Perkin und Duppa 1860.

**) Berthelot 1855. Ann. Chem. Pharm. XCIV. 78.

***) Berthelot 1856. Ann. Chem. Pharm. XCVII. 125.

†) Berthelot u. Luca 1854. Ann. Chem. Pharm. XCII. 306. Jahresb. 1854. 451.

Glycerin.	Propylen.
$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'''}{H}_5\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\Theta_3\overset{''}{H}_6$

In ganz ähnlicher Weise kann die Milchsäure (Gr. IV.) durch Einwirkung von Jodwasserstoff (oder auch durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid und weitere Metamorphose des Productes) zu Propionsäure (Gr. II.) reducirt werden *):

Milchsäure.	Propionsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H}_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Und ebenso (gleichfalls durch Jodwasserstoff) die Weinsäure (Gr. IX.) und die Aepfelsäure (Gr. VIII.) zu Bernsteinsäure (Gr. V.) **):

Aepfelsäure.	Bernsteinsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{'''}{H}_3\Theta_2\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{''}{H}_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Weinsäure.	**Bernsteinsäure.**
$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{IV}{H}_2\Theta_2\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{''}{H}_4\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

608. B. Durch Austritt von Sauerstoff und umgekehrt.

Hierher gehört die Bildung der Nitrile (Radical von Gr. VI.) aus den Säuren und Amiden der Gruppe II.; und umgekehrt die Wiedererzeugung dieser Amide und Säuren aus den Nitrilen; ferner die Bildung von Ameisensäure aus Chloroform etc.

Essigsäure.	Acetamid.	Acetonitril.	Acetdiamid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H}_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H}_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	$\Theta_2\overset{'''}{H}_3N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'''}{H}_3\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$

Chloroform.	Cyanwasserstoff.	Ameisensäure.
$\overset{'''}{\Theta}H.Cl_3$	$\overset{'''}{\Theta}H.N$	$\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta}H\Theta\\ H\end{matrix}\right\}N$

Die Bildung der Nitrile aus den Amiden und den Ammoniaksalzen der einbasischen Säuren zeigt eine gewisse Analogie mit der Bildung der zweiatomigen Kohlenwasserstoffe (Gr. III.) aus den Alkoholen (Gr. I.). In beiden Fällen wird

*) Ulrich 1859. Ann Chem. Pharm. CIX. 268; — Lautemann 1860. Ann. Chem. Pharm. CXIII. 217.

**) Schmitt 1860. Ann. Chem. Pharm. CXIV. 106.

durch Einwirkung wasserentziehender Substanzen der organischen Verbindungen Wasser entzogen. Aber bei Bildung der Kohlenwasserstoffe verliert das organische Radical Wasserstoff; bei Bildung der Nitrile gibt das organische Radical Sauerstoff ab, der mit dem Wasserstoff des unorganischen Radicals Ammonium zu Wasser zusammentritt.

Aethylalkohol.		Essigsaures Ammoniak.		
Θ_2H_4	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\begin{matrix}\Theta_2H_3\\N\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta\\H_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta\\H_2\end{matrix}$
Aethylen.	Wasser.	Acetonitril.	Wasser.	Wasser.
		Acetamid.		

III. Uebergang eines Radicals in ein anderes, welches 1 At. Θ mehr oder weniger enthält *).

A. Aufnahme von 1 At. Θ.

Die einatomigen Radicale (Gr. I.) sind fähig durch Aufnahme von 609.
1 At. Θ einatomige Radicale der Gruppe II., und dreiatomige Radicale der Gruppe VI. zu erzeugen. Man hat z. B.:

Methyljodid. Cyankalium. Cyanmethyl. Acetonitril.

$$\overset{\prime}{\Theta_2H_3}.J + K\Theta N = KJ + \overset{\prime}{\Theta.H_3}.\Theta N \text{ identisch mit } \overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2H_3}.N$$

Dieses, das Acetonitril, gibt dann durch Aufnahme von Wasser Essigsäure:

Cyanmetyl. Acetonitril. Essigsäure.

$$\Theta H_3.\Theta N \text{ identisch mit } \overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2H_3}.N + 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta}\\H\end{matrix}\right\}\Theta + NH_3$$

Man hat ferner **):

Natriumäthyl. Kohlensäure. Propionsaures Natron.

$$\overset{\prime}{\Theta_2H_5}.Na + \Theta\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_3H_5\Theta}\\Na\end{matrix}\right\}\Theta$$

*) Alle diese Metamorphosen können auch in anderer Weise aufgefasst werden. Man kann nämlich die sauerstoffhaltigen Radicale weiter auflösen, d. h. als aus zwei Radicalen bestehend betrachten. Z. B.:

Essigsäure.	Milchsäure.	Glycerinsäure.
$\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta H_3}\\\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\\H\end{matrix}\Big\}\Theta$	$\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\\H_2\end{matrix}\Big\}\Theta_2$	$\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2H_3}\\\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\\H_3\end{matrix}\Big\}\Theta_3$

Diese Anschauungsweise wird später genauer erörtert werden.

**) Wanklyn 1857. Ann. Chem. Pharm. CVII. 125.

In ähnlicher Weise gibt Aldehyd (Gr. II.) mit Blausäure das Alanin, aus welchem dann Milchsäure erhalten werden kann (Gr. IV.) *):

Aldehyd.		Cyanwasserstoff.		Alanin.	Milchsäure.
$\overset{\prime}{\text{Є}_2\text{H}_3}\Theta$	+	$\text{Є}\text{NH}$	=	$\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{Є}_3\overset{\prime\prime}{\text{H}_4}\Theta\end{matrix}\right\}\text{N} \quad \left.\begin{matrix}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$;	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_3\overset{\prime\prime}{\text{H}_4}\Theta\\\text{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

610. B. Verlust von 1 At. Є. (vgl. §. 287).

Reactionen der Art sind sehr häufig, die meisten sind indess nur bei einzelnen Gliedern der betreffenden Gruppen ausgeführt.

Allgemein für alle Glieder der Gruppe ist die folgende Reaction. Jede Säure der Gruppe II. gibt bei elektrolytischer Zersetzung ihrer Salze das um 1 At. Є ärmere Radical der Gruppe I. **). Z. B.:

Essigsäure.			Methyl.		Kohlensäure.		Kohlens. Kali.		
$2\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\text{Є}_2\text{H}_3}\Theta\\\text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$\text{H}_2\Theta$ =	$\overset{\prime}{\text{Є}}\text{H}_3 . \overset{\prime}{\text{Є}}\text{H}_3$	+	$\text{Є}\Theta_2$	+	$\text{Є}\Theta_3\text{K}_2$	+	H_2

Ferner: Glycocoll zerfällt zu Methylamin und Kohlensäure, ebenso geben Alanin und Leucin Aethylamin und Amylamin ***). Z. B.:

Glycocoll.		Methylamin.		
$\left.\begin{matrix}\text{H}\\\text{H}\\\text{Є}_2\overset{\prime\prime}{\text{H}_2}\Theta\end{matrix}\right\}\text{N} \quad \left.\begin{matrix}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\text{Є}}\text{H}_3\\\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$	+	$\text{Є}\Theta_2$

611. Hierher gehört auch die unter Austritt von Kohlensäure erfolgende Bildung von Disulfometholsäure (und ähnlichen Säuren) (Gr. III.) aus Sulfoessigsäure (Gr. IV.), aus Acetamid (Gr. II.) und aus Acetonitril (Gr. VI.) †):

Acetamid.	Acetonitril.	Sulfoessigsäure.	Disulfometholsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\text{Є}_2\text{H}_3}\Theta\\\text{H}\\\text{H}\end{matrix}\right\}\text{N}$	$\overset{\prime\prime\prime}{\text{Є}_2\text{H}_3}.\text{N}$	$\left.\begin{matrix}\text{Є}_2\overset{\prime\prime}{\text{H}_2}\Theta\\\overset{\prime\prime}{\text{S}\Theta_2}\\\text{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{Є}}\text{H}_2\\\overset{\prime\prime}{\text{S}\Theta_2}\\\overset{\prime\prime}{\text{S}\Theta_2}\\\text{H}_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

*) Strecker 1850. Ann. Chem. Pharm. LXXV. 27.

**) Kolbe 1849. Ann. Chem. Pharm. LXIX. 259.

***) Limpricht und Schwanert 1857. Ann. Chem. Pharm. CI. 295; CII. 221.

†) Hofmann und Buckton 1856. Ann. Chem. Pharm. C. 129.

Hierher gehören unter anderen auch noch die folgenden Metamorphosen, die vieleicht unter geeigneten Bedingungen auch für andere Glieder der betreffenden Gruppen ausführbar sind. 611.

Essigsaures Kali. — Methylwasserstoff. — Kohlens. Kali.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + KH\Theta = \Theta\overset{\prime}{H}_3.H + \Theta\Theta_3K_2$$

Oxalsäure. — Ameisensäure. — Kohlensäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2}\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta\overset{\prime}{H}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta\Theta_2$$

Glycerinsäure. — Essigsäure. — Ameisensäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime\prime}{H}_3\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Tartronsäure. — Glycolid.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime\prime}{H}\Theta_2\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 = \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta.\Theta + H_2\Theta + \Theta\Theta_2$$

Aepfelsäure. — Malonsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{\prime\prime\prime}{H}_3\Theta_2\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta + \Theta\Theta_2$$

Weinsäure. — Tartronsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{IV}{H}_2\Theta_2\\ H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4 + \Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime\prime}{H}\Theta_2\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + H_2\Theta + \Theta\Theta_2$$

Erste Gruppe.

Verbindungen der einatomigen Kohlenwasserstoffradicale: Θ_nH_{2n+1}.

[Verbindungen der Alkoholradicale.]

Die Annahme einatomiger Radicale von der allgemeinen Zusammensetzung: Θ_nH_{2n+1} macht es möglich, eine grosse Anzahl von Kohlenstoffverbindungen durch Formeln darzustellen, welche durch Analogie der Schreibweise alle die Analogien hervortreten lassen, die diese Körper, hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und ihres Verhaltens, mit den einfacheren unorganischen Verbindungen zeigen *). 612.

*) d. h. mit denjenigen unorganischen Verbindungen, welche statt der einatomigen Radicale: Θ_nH_{2n+1}, einatomige unorganische Radicale, also namentlich einatomige Elemente wie Wasserstoff oder Kalium enthalten.

Die folgende Tabelle soll diese Analogieen an einzelnen Beispielen zeigen. Statt des allgemeinen Schema's: Θ_nH_{2n+1} ist das Radical Aethyl: Θ_2H_5 benutzt, um gleichzeitig die gebräuchlichste Nomenclatur mittheilen zu können. Aus demselben Grunde sind auch, statt allgemeiner Schemata, Verbindungen mit speciellen unorganischen Elementen oder Atomgruppen aufgeführt.

613.	Kaliumverbindungen.	Aethylverbindungen.
Typus Wasserstoff: HH	KH Kaliumwasserstoff.	$\Theta_2H_5.H$ Aethylwasserstoff.
	KK Kalium.	$\Theta_2H_5.\Theta_2H_5$ Aethyl.
Typus Wasser: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Kalihydrat.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Aethylalkohol.
	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}\Theta$ Kaliumoxyd.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ Aethyläther.
Typus Ammoniak: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Kaliumamid.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin.
		$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin.
		$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin.
Verbindungen mit Säuren:	Salze.	Aetherarten.
Einbasische Säuren: H.R z. B.: HCl Salzsäure.	KCl Kaliumchlorid.	$\Theta_2H_5.Cl$ Aethylchlorid.
$H.N\Theta_3$ Salpetersäure.	$K.N\Theta_3$ Salpetersäurekali.	$\Theta_2H_5.N\Theta_3$ Salpetersäure-Aethyläther.
Zweibasische Säuren: $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}R$ z. B. $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$ Schwefelsäure.	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$ Kaliumschwefelsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$ Aethylschwefelsäure.

Verbindungen mit Säuren:	Salze.	Aetherarten.
	$\left.\begin{matrix}K\\K\end{matrix}\right\}S\Theta_4$ Schwefelsäure-Kali.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_4$ Schwefelsäure-Aethyläther.
Dreibasische Säuren: $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}R$ z. B. $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$ Phosphorsäure.	$\left.\begin{matrix}K\\H\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$ Monokaliumphosphorsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$ Monoäthylphosphorsäure.
	$\left.\begin{matrix}K\\K\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$ Bikaliumphosphorsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$ Biäthylphosphorsäure.
	$\left.\begin{matrix}K\\K\\K\end{matrix}\right\}P\Theta_4$ Phosphorsäure-Kali.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}P\Theta_4$ Phosphorsäure-Aethyläther.

Für die Vergleichung der **Aetherarten der Alkoholradicale** 614. mit den **Salzen** genügt es die Säuren, so wie dies in der zweiten Hälfte der Tabelle geschehen ist, durch Formeln auszudrücken, in welchen nur die basischen Wasserstoffatome von dem Rest der in der Säure enthaltenen Elemente getrennt sind. Man sieht dann deutlich, dass eine **einbasische Säure** nur eine Aetherart bildet, ebenso wie sie nur ein Salz gibt; dass eine **zweibasische Säure** zwei Aetherarten erzeugt, von welchen die eine dem sauren, die andere dem neutralen Salz entspricht und dass endlich eine **dreibasische Säure** drei Aetherarten zu erzeugen im Stande ist, von welchen zwei den beiden sauren Salzen, die dritte dem neutralen Salze entpricht. So geschriebene Formeln lassen auch noch deutlich die Analogie hervortreten, welche die aus dem Wasser direct sich herleitenden Verbindungen mit den Verbindungen der zweibasischen Säuren und ebenso die Analogie, welche die dem Ammoniaktypus zugehörigen Verbindungen mit den Verbindungen der dreibasischen Säuren zeigen.

Will man die Aetherarten durch Formeln darstellen, in welchen 615. gleichzeitig das Verhalten der unorganischen Elemente oder Atomgruppen näher angedeutet ist, so muss man den mit dem Wasserstoff der Säure verbundenen Rest, von dessen Zusammengesetztsein man in den obigen Formeln absah, weiter auflösen. Man hat dann typische Formeln:

Einbasische Säuren vom Typus: HH z. B.:	HCl Salzsäure.	$\Theta_2H_5.Cl$ Aethylchlorid.
oder:	$H.N\Theta_2$ Salpetrige Säure.	$\Theta_2H_5.N\Theta_2$ Salpetrigsäure-Aethyläther.
Einbasische Säure vom Typus: $H_2\Theta$ z. B.:	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Salpetersäure.	$\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ Salpetersäure-Aethyläther.
Zweibasische Säuren vom Typus: $H_2\Theta + H_2$ z. B.:	$\begin{matrix}H\\\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$ Schweflige Säure.	$\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$ Aethylschweflige Säure. $\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$ Schwefligsäure-Aethyläther.
Zweibasische Säuren vom Typus: $2H_2\Theta = H_4\Theta_2$ z. B.:	$\left.\begin{matrix}H\\\overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Schwefelsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Aethylschwefelsäure. $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\overset{''}{S}\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ Schwefelsäure-Aethyläther.
Dreibasische Säure vom Typus: $3H_2\Theta = H_6\Theta_3$ z. B.:	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Phosphorsäure.	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Monoäthylphosphorsäure.

$$\left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{P\Theta}\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta_3$$

Diäthylphosphorsäure.

$$\left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{P\Theta}\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}\Theta_3$$

Phosphorsäure - Aethyläther.

Die im Vorhergehenden mitgetheilten Formeln drücken das chemische Verhalten der Verbindungen der Alkoholradicale in einfacher und möglichst vollständiger Weise aus; sie zeigen z. B.: 616.

1) Der vom Typus noch vorhandene Wasserstoff ist stets durch andere Radicale ersetzbar.

So kann z. B. der Wasserstoff des Alkohols durch Metalle vertreten werden:

Alkohol.	Kaliumalkoholat.	Zinkalkoholat.
$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ K\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ Zn\end{array}\right\}\Theta$

er ist ferner durch saure Radicale vertretbar:

Alkohol.	Salpetersäureäther.
$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ N\Theta_2\end{array}\right\}\Theta$

Die Thatsache, dass die Vertretung dieses Wasserstoffs durch Metalle schwerer erfolgt als die durch Säureradicale, zeigt, dass das Radical Aethyl, (und allgemein die einbasischen Alkoholradicale Θ_nH_{2n+1}) in ihrer chemischen Natur sich den Metallen nähern *).

Der Wasserstoff des Alkohols ist ferner ersetzbar durch die Alkoholradicale selbst, z. B.:

Aethylalkohol.	Aethyläther.	Aethylmethyläther.
$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ \Theta H_3\end{array}\right\}\Theta$

Der Aethyläther ist also eine Aetherart des Alkohols in demselben Sinn, in welchem der Salpetersäureäther die Aetherart der Salpetersäure ist.

Auch der Wasserstoff des Aethylwasserstoffs ist durch andere Radicale ersetzbar. Man hat:

Aethylwasserstoff.	Zinkäthyl.	Aethylchlorid.	Rad. Aethyl.
$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ Zn\end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ Cl\end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}$

*) Vgl. §§. 209 ff. bes. 212.

Das isolirte Radical Aethyl steht also zum Aethylwasserstoff in derselben Beziehung wie der Aethyläther zum Aethylalkohol und auch wie das Aethylchlorid zur Salzsäure.

In den Aetherarten mehrbasischer Säuren ist ebenfalls der vom Typus noch erhaltene Wasserstoff durch Radicale und zwar durch Metalle oder durch die Alkoholradicale selbst ersetzbar.

Die von der zweibasischen Schwefelsäure sich ableitende Aethylschwefelsäure ist also eine einbasische Säure (wie das ihr entsprechende saure schwefelsaure Kali auch). Sie gibt Salze und Aetherarten:

Schwefelsäure.	Aethylschwefelsäure.	Aethylschwefelsaures Kali.	Schwefelsäure-Aethyläther.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\K\end{matrix}\right\}S\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_4$

Der Schwefelsäure-Aethyläther ist also ebensowohl der Aether der einbasischen Aethylschwefelsäure als der neutrale Aether der zweibasischen Schwefelsäure.

Die von dreibasischen Säuren sich herleitenden Aetherarten (z. B. die Aethersäuren der Phosphorsäure) sind, wenn nur eines von den drei typischen Wasserstoffatomen der Phosphorsäure durch ein Alkoholradical ersetzt ist, **zweibasische**, wenn zwei typische Wasserstoffatome durch Alkoholradicale vertreten sind **einbasische** Säuren:

Phosphorsäure.	Zweibasische Aethylphosphorsäure.	Einbasische Aetylphosphorsäure.	Neutraler Phosphorsäure-Aethyläther.
$\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}P\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}P\Theta_4$

Die dreibasische Aethylphosphorsäure bildet **zwei** Salze und **zwei** Aetherarten, während die einbasische Aethylphosphorsäure nur **ein** Salz und einen Aether zu bilden im Stande ist. Die einbasische Biäthylphosphorsäure ist ebensowohl die saure Aetherart der zweibasischen Monoäthylphosphorsäure als die Biäthylsäure der dreibasischen Phosphorsäure; ebenso kann der neutrale Phosphorsäure-Aethyläther als Aether der Biäthylphosphorsäure, als neutraler Aether der zweibasischen Monoäthylphosphorsäure, oder als neutraler Aether der dreibasischen Phosphorsäure betrachtet werden.

617. 2) Die Alkoholradicale selbst können durch **wechselseitigen Austausch** in andere Verbindungen übergeführt werden.

So entsteht z. B. durch Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol Aethylchlorid:

Salzsäure.	Alkohol.		Aethylchlorid.		Wasser.
$Cl\,H$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$=$	$\Theta_2H_5.Cl$	$+$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

ebenso durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol die Aethylschwefelsäure:

Schwefelsäure.	Alkohol.	Aethylschwefelsäure.	Wasser.

$$\begin{matrix}\Theta\left\{\begin{matrix}H\\ \overset{''}{S\Theta_2}\end{matrix}\right.\\ \Theta\{H\end{matrix}\quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta_2}\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Ferner:

Aethylchlorid.	Schwefelwasserstoffkalium.	Kaliumchlorid.	Mercaptan.

$$Cl\,\Theta_2H_5 \quad \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}S = ClK + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}S$$

etc.

3) Die Verbindungen der Alkoholradicale zeigen alle charakteristische Reactionen für den Typus selbst und für die neben den Alkoholradicalen in der Verbindung enthaltenen unorganischen Elemente oder Radicale (vgl. §§. 208 ff.). 618.

So wirkt z. B. Phosphorsuperchlorid auf Alkohol ebenso ein wie auf Wasser:

Wasser.	Phosphorsuperchlorid.	2 Mol. Salzsäure.	Phosphoroxychlorid.

$$\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad Cl_2\,Cl_3P = \frac{HCl}{HCl} + P\Theta Cl_3$$

Alkohol.	Phosphorsuperchlorid.	Aethylchlorid u. Salzsäure.	Phosphoroxychlorid.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad Cl_2\,Cl_3P = \frac{\Theta_2H_5.Cl}{H\,Cl} + P\Theta Cl_3$$

Ebenso ist die Wirkung des Phosphoroxychlorids auf Alkohol ganz entsprechend der Wirkung des Phosphoroxychlorids auf Wasser:

3 Mol. Wasser.	Phosphoroxychlorid.	Phosphorsäure.	3 Mol. Salzsäure.

$$\begin{matrix}\Theta\,H\,H\\ \Theta\,H\,H\\ \Theta\,H\,H\end{matrix} \quad \overset{'''}{P\Theta}\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \begin{matrix}HCl\\ \hline HCl\\ \hline HCl\end{matrix}$$

3 Mol. Alkohol.	Phosphoroxychlorid.	Phosphorsäure-Aethyläther.	3 Mol. Salzsäure.

$$\begin{matrix}\Theta\,H\,\Theta_2H_5\\ \Theta\,H\,\Theta_2H_5\\ \Theta\,H\,\Theta_2H_5\end{matrix} \quad \overset{'''}{P\Theta}\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\\ Cl\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P\Theta}\\ (\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \begin{matrix}HCl\\ \hline HCl\\ \hline HCl\end{matrix}$$

etc.

Aus dem Mitgetheiltem ergibt sich unter anderm, dass alle Verbindungen der Alkoholradicale, unter den zur Zersetzung geeigneten Bedingun- 619.

gen alle die für ihre unorganischen Bestandtheile charakteristische Reactionen zeigen.

So fällen z. B. die Chloride, Bromide und Jodide der Alkoholradicale aus Silbersalzen Chlor-, Brom- oder Jodsilber; ebenso sind die neutralen und die sauren Schwefelsäureäther fähig schwefelsauren Baryt zu erzeugen; diese Zersetzungen erfolgen aber, wie früher schon erwähnt wurde (§. 212) nicht mit der Leichtigkeit, welche die meisten Doppelzersetzungen unorganischer Verbindungen charakterisirt, sie treten meist erst bei höheren Temperaturen ein, häufig sogar erst bei Temperaturen, die höher sind als der Siedepunkt der angewandten Substanz.

620. Von denjenigen Metamorphosen der Verbindungen der einatomigen Alkoholradicale, bei welchen die Radicale selbst Veränderung erleiden, sind die folgenden besonders wichtig.

1) Der Wasserstoff der Alkoholradicale kann häufig durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden; so entstehen wahre Substitutionsproducte (vgl. §§. 128. 284). Nitrosubstitutionsproducte der Alkoholradicale sind bis jetzt nicht bekannt.

2) Bei Einwirkung oxydirender Substanzen werden die einatomigen Alkoholradicale — indem 2 At. H durch 1 At. Θ ersetzt werden — in einatomige Säureradicale übergeführt (vgl. §§. 285, 605). Z. B.:

Aethyl. Acetyl.

$$\overset{\prime}{\Theta_2H_5} - H_2 + \Theta = \overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta}$$

Jedem einatomigen Alkohol entspricht eine einatomige Säure, die dieselbe Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält und durch Oxydation aus dem Alkohol erhalten werden kann. Z. B.:

Methylalkohol. Ameisensäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta H_3}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta H\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Aethylalkohol. Essigsäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Diese Oxydation kann entweder durch Einwirkung von schmelzendem Kalihydrat auf den Alkohol ausgeführt werden:

Aethylalkohol. Essigsaures Kali.

$$\Theta_2H_6\Theta + KH\Theta = \Theta_2H_3K\Theta_2 + H_2$$

oder auch durch Einwirkung oxydirender Substanzen.

Im letzteren Falle geht der Bildung dieser Säure meist die Bildung eines Aldehyds voraus; die Aldehyde (oder Aldide) stehen, wenn man sie als Oxydationsproducte der Alkohole betrachtet, in der Mitte zwischen den Alkoholen und den aus ihnen entstehenden Säuren. Man hat z. B.:

Aethylalkohol.	Aldehyd.	Essigsäure.
$\Theta_2H_6\Theta$	$\Theta_2H_4\Theta$	$\Theta_2H_4\Theta_2$
Amylalkohol.	Valeraldid.	Baldriansäure.
$\Theta_5H_{12}\Theta$	$\Theta_5H_{10}\Theta$	$\Theta_5H_{10}\Theta_2$

3) Durch Verlust von 1 At. H entstehen aus den einatomigen Alkoholradicalen Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung Θ_nH_{2n}, die sich bei geeigneten Reactionen wie zweiatomige Radicale verhalten (§§. 289. 299. 606). Z. B.:

Aethyl.	Aethylen.
Θ_2H_5	$\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4$

Diese Kohlenwasserstoffe entstehen z. B. aus den Alkoholen durch Austritt von Wasser, bei Einwirkung von Schwefelsäure etc.:

Aethylalkohol. Aethylen.

$$\Theta_2H_6\Theta - H_2\Theta = \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4$$

Amylalkohol. Amylen.

$$\Theta_5H_{12}\Theta - H_2\Theta = \Theta_5\overset{\prime\prime}{H}_{10}$$

Die letztgenannten Reactionen (Nr. 2 und 3) werden als ganz besonders charakteristisch für die einatomigen Alkohole angesehen.

Von besonderem Interesse sind noch diejenigen Metamorphosen, bei 621.
welchen aus den Verbindungen der Alkoholradicale Körper entstehen, deren Verhalten zur Annahme eines Radicales berechtigt, welches eine grössere Anzahl von Kohlenstoffatomen enthält als das Alkoholradical selbst. Hierher gehören die §§. 287 u. 609 besprochenen Reactionen *):

Cyanäthyl. Propionsaures Ammoniak.

$$\Theta N . \Theta_2H_5 + 2H_2\Theta = \Theta_3H_5(NH_4)\Theta_2$$

Natriumäthyl. Kohlensäure. Propions Natron.

$$\Theta_2H_5 . Na + \Theta\Theta_2 = \Theta_3H_5Na\Theta_2$$

Da die **Alkohole** den Ausgangspunkt für die Darstellung der mei- 622.
sten Verbindungen der Alkoholradicale bilden, so geben wir zunächst eine Uebersichtstabelle der bis jetzt bekannten Alkohole.

*) Vgl. auch §§. 260, 345.

Einatomige Alkohole $\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n+1}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Radical.	Alkohole.			
	Namen.	Empirische Formel.	Typische Formel.	
Methyl = ΘH_3	Methylalkohol (Holzgeist).	$\Theta H_4\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1812 Taylor.
Aethyl = Θ_2H_5	Aethylalkohol (Weingeist).	$\Theta_2H_6\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	um 1300 Arnoldus. Villanovanus.
Propyl = Θ_3H_7	Propyl-alkohol.	$\Theta_3H_8\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_7\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1853 Chancel.
Butyl = Θ_4H_9	Butylalkohol.	$\Theta_4H_{10}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1852 Wurtz.
Amyl = Θ_5H_{11}	Amylalkohol (Fuselöl).	$\Theta_5H_{12}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1785 Scheele.
Caproyl = Θ_6H_{13}	Caproyl-alkohol.	$\Theta_6H_{14}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{13}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1853 Faget.
Oenanthyl = Θ_7H_{15}	Oenanthyl-alkohol.	$\Theta_7H_{16}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_{15}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	— ? —
Capryl = Θ_8H_{17}	Capryl-alkohol.	$\Theta_8H_{18}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{17}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1851 Bouis.
Cetyl = $\Theta_{16}H_{33}$	Cetylalkohol (Aethal).	$\Theta_{16}H_{34}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1823 Chevreul.
Ceryl = $\Theta_{27}H_{55}$	Cerylalkohol.	$\Theta_{27}H_{56}\Theta$	$\left.\begin{matrix}A_{27}H_{55}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1848 Brodie.
Myricyl = $\Theta_{30}H_{61}$	Myricyl-alkohol.	$\Theta_{30}H_{62}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{30}H_{61}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	1848 Brodie.

623. Mehrere Alkohole finden sich fertig gebildet in der Natur, der **Methylalkohol** z. B. (in Verbindung mit Salicylsäure) im ätherischen Oel der Gaultheria procumbens, der **Cetylalkohol** (als Palmitinsäure-Cetyläther) im Wallrath, der **Cerylalkohol** und **Myricylalkohol** im Bienenwachs und im chinesischen Wachs. Der **Aethyl-**, **Propyl-**, **Butyl-**, **Amyl-** und **Capronylalkohol** sind Producte der Gährung der Zuckerarten; in reichlichster Menge entsteht dabei Aethylalkohol, nächst diesem der Amylalkohol, der den Hauptbestandtheil des gewöhnlichen Fuselöls ausmacht; die übrigen finden sich in geringer Menge in einzelnen Fuselölen von besonderer Herkunft. Der **Methylalkohol** bildet sich bei der trocknen Destillation des Holzes und anderer Substanzen. Der **Caprylalkohol** wird als Product der Zersetzung des Rici-

nusöls mit Kalihydrat erhalten. Die Existenz des **Oenanthylalkohols** ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt.

Alle Alkohole sind flüchtig; die zwei kohlenstoffreichsten unter theilweiser Zersetzung. Die Siedepunkte steigen mit wachsendem Moleculargewicht; die Siedepunktsdifferenz beträgt 19° für ΘH_2 (§. 477). Die drei kohlenstoffreichsten Alkohole: Cetyl-, Ceryl- und Myricylalkohol, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, ihre Schmelzpunkte liegen um so höher je grösser das Moleculargewicht; die übrigen Alkohole sind flüssig. Der Methylalkohol und der Aethylalkohol sind mit Wasser in jedem Verhältniss mischbar, der Propylalkohol ist noch sehr löslich, die andern sind in Wasser um so weniger löslich, je weiter sie von den Anfangsgliedern der Reihe abstehen.

Eine ähnliche Homologie der physikalischen Eigenschaften findet sich innerhalb aller übrigen homologen Reihen der Verbindungen der Alkoholradicale.

Wie oben erwähnt (§. 622) können die meisten Verbindungen der 624.
Alkoholradicale aus den Alkoholen erhalten werden. Einige derselben finden sich indessen fertig gebildet in der Natur, andere entstehen als Zersetzungsproducte oder als Producte einfacher Metamorphosen anderer Kohlenstoffverbindungen.

So findet sich z. B. der **Methylwasserstoff** als Sumpfgas und als Grubengas; andere Hydrüre einatomiger Alkoholradicale und auch freie Alkoholradicale scheinen den Hauptbestandtheil mancher Steinöle auszumachen. Der Methylwasserstoff ist ein sehr häufig auftretendes Zerstörungsproduct vieler organischer Substanzen, er entsteht z. B. bei trockner Destillation etc. —

Von den einfachen Metamorphosen, bei welchen Verbindungen der Alkoholradicale aus Verbindungen anderer Radicale erhalten werden, sind die folgenden von besonderem Interesse:

1) Die Salze der fetten Säuren ($\Theta_n H_{2n} \Theta_2$) liefern bei elektrolytischer Zersetzung, neben Kohlensäure und Wasserstoff, ein freies Alkoholradical (vgl. §. 610). Z. B.:

Essigsaures Kali. Methyl.

$$2\Theta_2H_3K\Theta_2 + H_2\Theta = (\Theta H_3)_2 + \Theta\Theta_3K_2 + \Theta\Theta_2 + H_2$$

2) Ein essigsaures Salz mit einem Alkalihydrat erhitzt gibt Methylwasserstoff neben kohlensaurem Salz:

Essigsaures Kali. Methylwasserstoff.

$$\Theta_2H_3K\Theta_2 + KH\Theta_2 = \Theta H_3.H + \Theta\Theta_3K_2$$

3) Die zweiatomigen Kohlenwasserstoffradicale ($\Theta_n H_{2n}$) verbinden sich häufig direct mit Säuren und erzeugen Substanzen, die sich wie Verbindungen der Alkoholradicale verhalten (vgl. §§. 307, 607). Z. B.:

Elayl.		Schwefelsäure.		Aethylschwefelsäure.
$\overset{''}{C_2H_4}$	+	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\} SO_4$	=	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_5}\\H\end{matrix}\right\} SO_4$
Propylen.		Salzsäure.		Propylchlorid.
$\overset{'}{C_3H_6}$	+	HCl	=	$\overset{'}{C_3H_7}$.Cl.

625. In welcher Weise aus den Alkoholen andere Verbindungen der Alkoholradicale erhalten werden können, ist aus dem früher Mitgetheilten (§§. 616—618) verständlich. — Einige der Aetherarten können durch directe Einwirkung der betreffenden Säure auf einen Alkohol gewonnen werden; so liefert z. B. Schwefelsäure mit Aethylalkohol die Aethylschwefelsäure, Salzsäure mit Amylalkohol das Amylchlorid etc. Andere können durch einfache typische Doppelzersetzung zwischen einem Alkohol und einer unorganischen Verbindung erhalten werden; so gibt Phosphorchlorür mit Methylalkohol Methylchlorid und Aether der phosphorigen Säure. Statt dabei eine fertig gebildete Verbindung auf den Alkohol einwirken zu lassen, bringt man häufig zwei Körper, welche sich bei Abwesenheit des Alkohols zu der betreffenden Verbindung vereinigen würden mit dem Alkohol zusammen; so bereitet man z. B. Aethyljodid indem man Jod und Phosphor auf Aethylalkohol einwirken lässt.

Eine grosse Anzahl von Verbindungen der Alkoholradicale können entweder nicht direct aus den Alkoholen gewonnen werden oder werden wenigstens zweckmässiger auf andere Weise dargestellt. Man bereitet dann zunächst eine direct aus dem Alkohol darstellbare Aetherart, die, veranlasst durch die chemische Natur der mit dem Alkoholradical verbundenen Elemente, leicht doppelte Zersetzung zeigt, und lässt dann diese Aetherart auf ein Salz der Säure einwirken, deren Aether man darstellen will. Die sauren Aetherarten der Schwefelsäure, die Chloride, Bromide und Jodide der Alkoholradicale sind dazu besonders geeignet; die beiden letzteren zeigen mit Silbersalzen ganz besonders nette Reactionen und ermöglichen so die Darstellung mancher.

In vielen Fällen kann man die Reindarstellung solcher Zwischenglieder umgehen und direct ein Gemenge von Schwefelsäure mit dem betreffenden Alkohol (rohe Aethylschwefelsäure z. B.) auf ein Salz einwirken lassen oder man kann (statt die Chloride oder Bromide der Alkoholradicale zu verwenden) in ein Gemenge des Alkohols mit der Säure oder einem Salz dieser Säure Salzsäuregas einleiten etc. — Auch die Metallverbindungen der Alkoholradicale (z. B. Zinkäthyl) oder die s. g. Alkoholate (Natriumalkoholat = $\left.\begin{matrix}C_2H_5\\K\end{matrix}\right\} O$) sind zur Darstellung mancher Verbindungen sehr geeignet.

Methylverbindungen.

[Radical: Methyl = $\overset{'}{CH_3}$.]

626. **Methylwasserstoff**, leichter Kohlenwasserstoff, Sumpfgas, Grubengas: $CH_4 = CH_3.H$. Der Methylwasserstoff wurde 1778 von Volta

als Sumpfluft beobachtet, von Persoz und Dumas aus Essigsäure, von Frankland 1849 zuerst durch eine einfache Metamorphose aus Methylverbindungen erhalten.

Der Methylwasserstoff ist die einfachste Wasserstoffverbindung des Kohlenstoffs. Er entsteht in der That als Zerstörungsproduct fast aller organischer Substanzen, wenn die Zersetzungen bei mangelndem Sauerstoff stattfinden.

Das aus dem Schlamm der Sümpfe aufsteigende, durch Fäulniss der organischen Substanzen erzeugte Sumpfgas enthält meistens neben Methylwasserstoff Kohlensäure und Stickstoff, häufig Schwefelwasserstoff. Das in Steinkohlenlagern entstehende Grubengas enthält ebenfalls meist Kohlensäure und Stickstoff und entsteht offenbar durch eine der Fäulniss ähnliche langsame Zersetzung der Steinkohlen.

Aehnlichen Ursprung haben wahrscheinlich die an vielen Stellen aus dem Boden hervordringenden brennbaren Gase, die s. g. Salzen, Schlammvulkane und Feuerquellen. Das Gas des Schlammvulkans bei Bulganak in der Krimm ist fast reiner Methylwasserstoff (Bunsen); das in der Nähe von Glasgow hervordringende Gas enthält etwa 88 % (Thomson).

Bei der trocknen Destillation sehr vieler organischer Substanzen z. B. Holz, Torf, Steinkohle, selbst bei Zersetzung des Weingeists beim Durchleiten seines Dampfes durch glühende Röhren, entsteht Methylwasserstoff, der darum ein Bestandtheil aller Leuchtgase ist. Methylwasserstoff entsteht ferner, wenn man Schwefelkohlenstoff mit Schwefelwasserstoff oder auch mit Wasserdampf über glühende Metalle leitet *).

Der Methylwasserstoff wird in annähernd reinem Zustande erhalten, wenn man Essigsäure oder ein essigsaures Salz mit überschüssigem Alkalihydrat erhitzt (z. B. 2 Th. essigsaures Natron, 2 Th. Kalihydrat, 3 Th. Aetzkalk, oder 1 Th. essigsaures Natron mit 2 Th. Natronkalk). Man hat:

$$\underset{\text{Essigsäure.}}{Θ_2H_4Θ_2} = \underset{\text{Kohlensäure.}}{ΘΘ_2} + \underset{\text{Sumpfgas.}}{ΘH_4}$$

Völlig reiner Methylwasserstoff entsteht bei Zersetzung von Zinkmethyl mit Wasser:

$$\underset{\text{Zinkmethyl.}}{\left.\begin{matrix}ΘH_3\\ΘH_3\end{matrix}\right\}\overset{''}{Zn}} \quad \left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2 = \underset{\text{Methylwasserstoff.}}{ΘH_3.H} + \left.\begin{matrix}\overset{''}{Zn}\\H_2\end{matrix}\right\}Θ_2$$

Auch durch Reduction von Chlorkohlenstoff: $ΘCl_4$ oder von Chloroform: $ΘHCl_3$ wird Methylwasserstoff erhalten (vgl. §. 639).

Der **Methylwasserstoff** ist ein farbloses und geruchloses Gas, welches mit gelblicher Flamme brennt und mit Luft ein explodirendes

*) Vgl. Berthelot, Annales de Chimie et Phys. LIII. [3].

Gemenge bildet (Schlagende Wetter). Er ist in Wasser wenig, in Alkohol etwas mehr löslich (vgl. §. 491) und bis jetzt nicht verdichtet. Der Methylwasserstoff widersteht der Einwirkung der meisten Agentien, selbst ein kochendes Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure greift ihn nicht an. Chlor wirkt im Dunkeln langsam auf Methylwasserstoff ein, im zerstreuten Tageslicht erfolgt die Einwirkung häufig, bei directer Einwirkung der Sonnenstrahlen immer mit Explosion. Mässigt man die Heftigkeit der Einwirkung durch Zusatz eines indifferenten Gases, z. B. Kohlensäure, so entsteht als Endproduct Chlorkohlenstoff: ΘCl_4, und vorher Chloroform: ΘHCl_3 (Dumas). Setzt man 1 Vol. Methylwasserstoff und 1 Vol. Chlor dem zerstreuten Tageslichte aus, so entsteht ein dem Methylchlorid isomeres Gas, welches aber in Wasser und Alkohol weniger löslich ist als dieses (Kolbe und Varrentrap, Baeyer) *); nach Berthelot **) bildet dasselbe Gemenge bei Einwirkung des reflectirten Sonnenlichtes wirkliches Methylchlorid: ΘH_3Cl (vgl. §§. 635, 639).

627. **Methyl:** $\Theta_2H_6 = \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$. Das Methyl wurde 1849 von **Kolbe** ***) durch elektrolytische Zersetzung des essigsauren Kali's erhalten; **Frankland** †) erhielt es 1849 durch Einwirkung von Methyljodid auf Zink.

Darstellung aus essigsaurem Kali. Das essigsaure Kali zerfällt unter dem Einfluss des galvanischen Stroms in: Methyl, Kohlensäure, kohlensaures Kali und Wasserstoff (vgl. bei Essigsäure):

Essigsaures Kali.				Methyl.						
$2\Theta_2H_3K\Theta_2$	+	$H_2\Theta$	=	$(\Theta H_3)_2$	+	$\Theta\Theta_2$	+	$\Theta\Theta_3K_2$	+	H_2

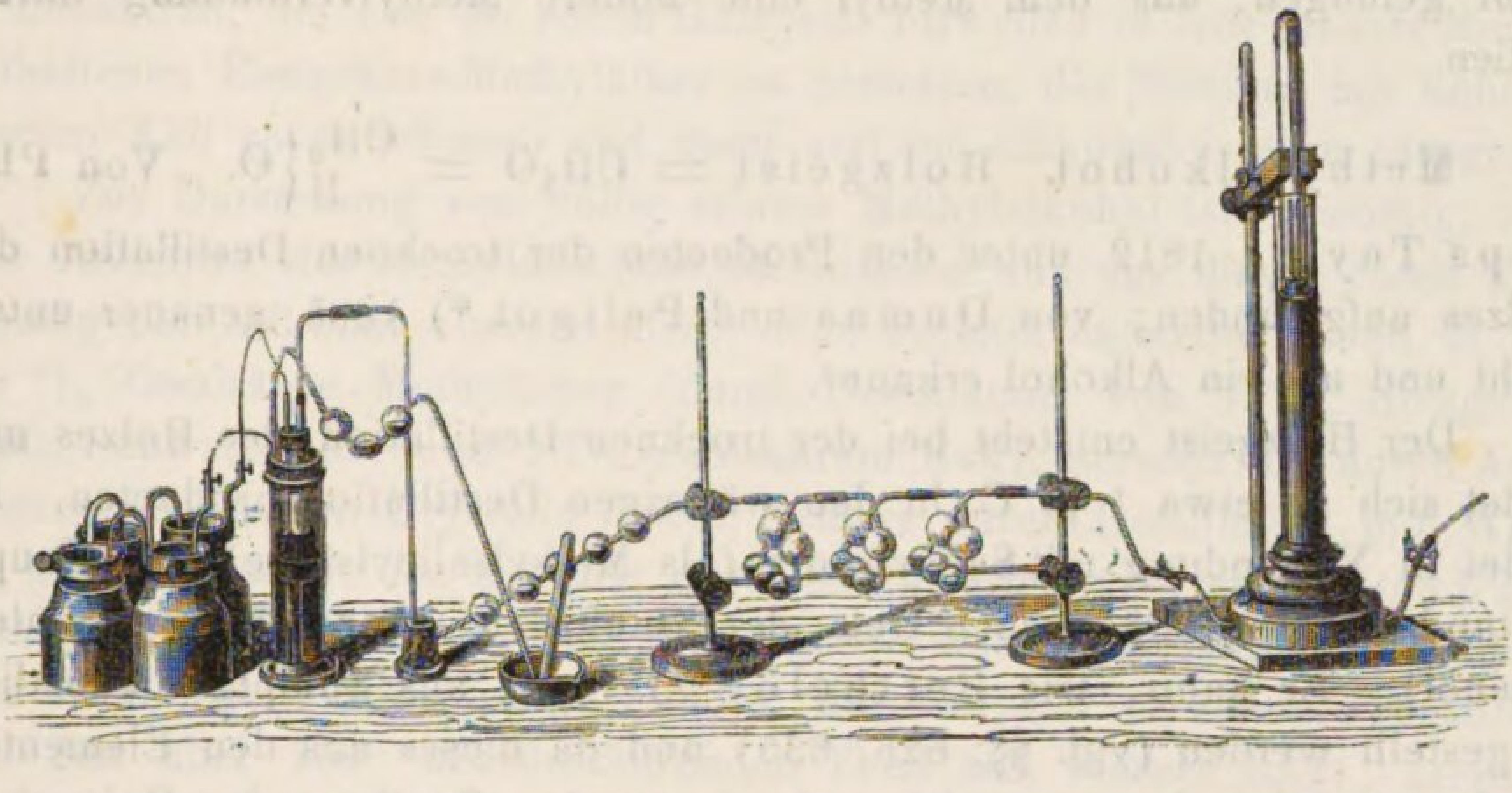
Der Wasserstoff wird am — Pol, das Methyl und die Kohlensäure am + Pol in Freiheit gesetzt. Man stellt daher den Apparat so auf, dass die an den beiden Polen entwickelten Gase getrennt aufgefangen werden können. Der + Pol ist ein Platinblech, welches sich im Inneren eines porösen Thoncylinders befindet. Diese Thonzelle ist durch Kautschuk an ein gleich weites Glasrohr angesetzt und steht, von einem Kupferblech, welches als — Pol dient, umgeben, in einem weiteren Glascylinder. Das im inneren Cylinder frei werdende Methylgas geht zunächst durch eine Reihe mit Kalilauge gefüllter Kugeln, dann durch drei Kugelapparate von denen der erste rauchende Schwefelsäure, der zweite Kalilauge, der dritte Schwefelsäurehydrat enthält und wird endlich in einem Quecksilbergasometer aufgefangen.

*) Ann. Chem. Pharm. CIII. 183.

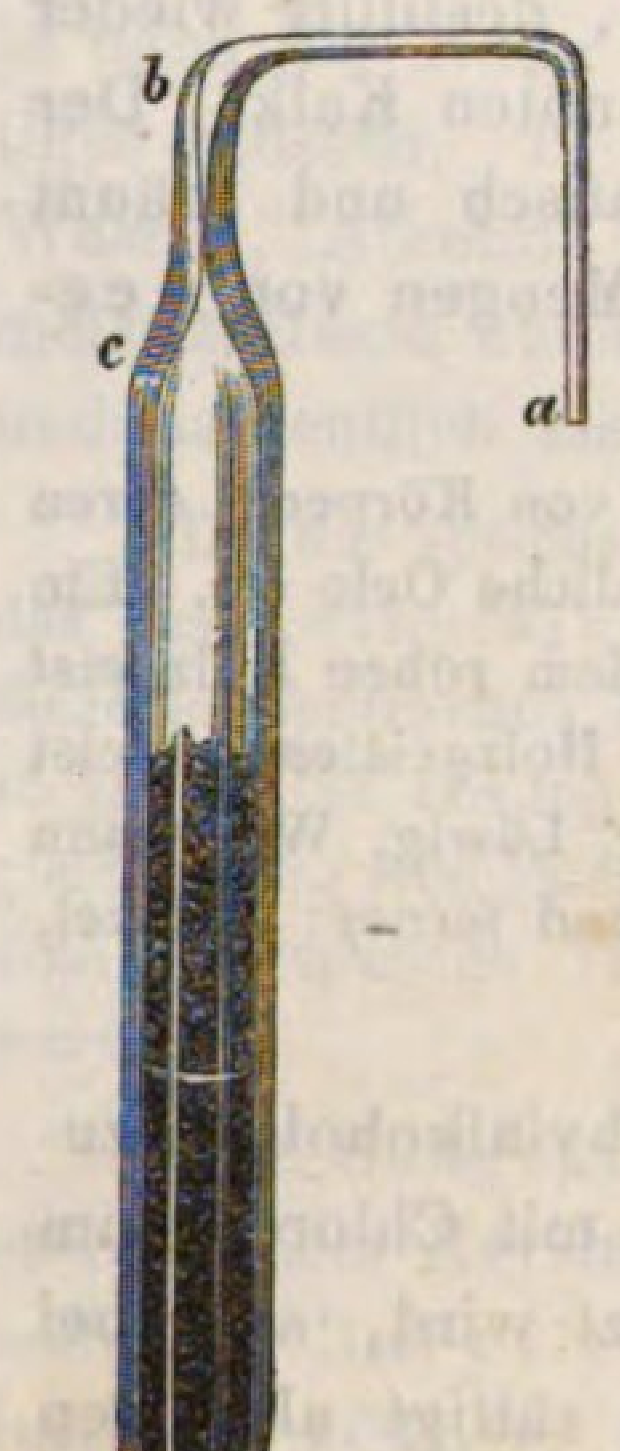
**) ibid. CV. 242.

***) ibid. LXIX. 259.

†) ibid. LXXI. 213.



Darstellung aus Methyljodid und Zink. Man erhitzt Jodmethyl und metallisches Zink in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 150⁰. Es entsteht Jodzink, Zinkmethyl und Methyl, welches letztere beim Oeffnen der Röhre in Gasform entweicht.



Das Methyl ist dabei das Product zweier aufeinander folgenden Zersetzungen. Bei der ersten entsteht Zinkmethyl, welches dann mit Jodmethyl eine zweite doppelte Zersetzung zeigt:

Zink. Methyljodid. Zinkmethyl.

$$\overset{''}{Zn}.\ \overset{''}{Zn} \quad \begin{matrix}\Theta H_3 & J\\ \Theta H_3 & J\end{matrix} = \overset{''}{Zn}\begin{cases}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{cases} + \overset{''}{Zn} J_2$$

Zinkmethyl. Methyljodid. Methyl.

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\} \overset{''}{Zn} \quad \begin{matrix}\Theta H_3 & J\\ \Theta H_3 & J\end{matrix} = 2\Theta H_3 . \Theta H_3 + \overset{''}{Zn} J_2$$

Da bei dieser und bei ähnlichen Reactionen die Glasröhre während der Operation einen bedeutenden Druck und im Moment des Oeffnens einen Stoss auszuhalten hat, so muss sie mit besonderer Sorgfalt zugeschmolzen werden. Man zieht, nachdem das Zink in die Röhre eingefüllt ist, das offene Ende zu einer dickwandigen Haarröhre aus (cb), füllt durch Saugen das Jodmethyl ein und schmilzt, nachdem die Luft durch Erwärmen des Jodmethyls oder durch Auspumpen entfernt worden ist, bei b zu.

Das Methyl ist ein farb- und geruchloses Gas, es brennt mit bläulicher kaum leuchtender Flamme. Es ist in Alkohol etwas löslich, weniger in Wasser (vgl. §. 491). Es verhält sich den meisten Reagentien gegenüber völlig indifferent. Von Chlor wird es im zerstreuten Lichte angegriffen; dabei entsteht jedoch nicht Methylchlorid, sondern Substitutionsproducte, die bis jetzt nicht näher untersucht sind. Es ist bis jetzt

nicht gelungen, aus dem Methyl eine andere Methylverbindung darzustellen.

628. **Methylalkohol. Holzgeist** $= \Theta H_4\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. Von Philipps Taylor 1812 unter den Producten der trocknen Destillation des Holzes aufgefunden; von Dumas und Peligot *) 1835 genauer untersucht und als ein Alkohol erkannt.

Der Holzgeist entsteht bei der trocknen Destillation des Holzes und findet sich zu etwa 1 p. C. in den wässrigen Destillationsproducten. Er bildet in Verbindung mit Salicylsäure (als Methylsalicylsäure) den Hauptbestandtheil des ätherischen Oels der Gaultheria procumbens (Wintergreenöl). Er kann, wie Berthelot **) fand, aus Sumpfgas künstlich dargestellt werden (vgl. §§. 626, 635) und da dieses aus den Elementen erhalten werden kann, so ist auch eine wahre Synthese des Holzgeist's möglich.

Darstellung. Die von dem Holztheer abgegossenen wässrigen Destillationsproducte (roher Holzessig) werden destillirt; das zuerst überdestillirende $^1/_{10}$ wird ein oder mehrmal über gelöschten Kalk rectificirt, wobei viel Ammoniak entweicht; man setzt dann Schwefelsäure zu, wodurch das Ammoniak gebunden wird und etwas Theer niederfällt, destillirt wieder ab und rectificirt endlich ein oder mehrmal über gebrannten Kalk. Der so dargestellte Holzgeist riecht noch stark empyreumatisch und bräunt sich beim Aufbewahren. Er enthält noch beträchtliche Mengen von **Aceton** und **Essigsäure-Methyläther.**

Der rohe Holzgeist enthält ausserdem noch eine Anzahl von Körpern, deren Natur bis jetzt nicht näher bekannt ist; Xylit, Lignon, brenzliche Oele etc. Ein Theil dieser Substanzen scheidet sich durch Wasserzusatz aus dem rohen Holzgeist ab; ein anderer findet sich in dem bei der Reinigung des Holzgeistes mittelst Chlorcalcium übergehenden Destillate. — (Vgl. Gmelin, Liebig, Löwig, Weidmann und Schweizer, Kane etc. bes. in Gmelin's Handbuch IV. 808 und ferner: Völckel, Ann. Chem. Pharm. LXXX. 309; LXXXVI. 85.)

Um aus käuflichem Holzgeist nahezu reinen Methylalkohol darzustellen, benutzt man die Eigenschaft des Methylalkohols mit Chlorcalcium eine Verbindung zu bilden, die bei 100° nicht zersetzt wird, aber bei Destillation mit Wasser allen Holzgeist abgibt. Man sättigt also den käuflichen Holzgeist mit geschmolzenem Chlorcalcium, erhitzt im Wasserbade solange noch etwas flüchtiges entweicht, destillirt den Rückstand mit Wasser und rectificirt den so erhaltenen wässrigen Methylalkohol über gebrannten Kalk (Kane) ***). Nach Gould ist es zweckmässig, den Holzgeist erst mit gleichem Volum concentrirter Kali- oder Natronlauge

*) Ann. Chem. Pharm. XV. 1.
**) ibid. CV. 241.
***) ibid. XIX. 164.

zu destilliren, um den im rohen Holzgeist bisweilen in sehr grosser Menge enthaltenen Essigsäure-Methyläther zu zersetzen, das Destillat mit kohlensaurem Kali zu entwässern und dann erst mit Chlorcalcium zu sättigen.

Zur Darstellung von völlig reinem Methylalkohol ist es nöthig, erst eine Aetherart des Methylalkohols darzustellen und aus dieser durch Zersetzung den Alkohol abzuscheiden. Man bereitet entweder, nach Wöhler *), Oxalsäure-Methyläther (durch Destillation von 1 Th. Holzgeist, 1 Th. Schwefelsäure und 2 Th. oxalsaurem Kali), zersetzt die durch Auspressen gereinigten Krystalle dieses Aethers durch Destillation mit Wasser und entwässert das Destillat durch Rectification über gebrannten Kalk. Oder man stellt, nach Carius **), Benzoesäure-Methyläther dar (indem man in Holzgeist Benzoesäure auflöst, Salzsäuregas einleitet, abdestillirt und den über 100° überdestillirenden Theil mit Wasser fällt), zersetzt diesen durch mehrstündiges Erhitzen mit Natronlauge, destillirt und rectificirt über gebrannten Kalk.

Eigenschaften. Der Methylalkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von rein geistigem, dem Alkohol ähnlichem Geruch (der empyreumatische Geruch des rohen Holzgeistes rührt von den beigemengten Substanzen her). Spec. Gew. = 0,8142 bei 0°. Er siedet je nach der Natur der Gefässwand bei 60° — 66°,5 und zeigt dabei heftiges Stossen. Er brennt mit nicht leuchtender Flamme; mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether; er löst fette und flüchtige Oele und die meisten Harze auf und kann desshalb in vielen Fällen, z. B. als Heizmaterial und namentlich als Lösungsmittel statt des Alkohols angewandt werden.

Da das specifische Gewicht des Methylalkohols nahezu dasselbe ist wie das des Aethylalkohols und da beim Mischen von Methylalkohol mit Wasser dieselbe Contraction stattfindet, wie beim Mischen von Aethylalkohol mit Wasser, so zeigen die Lösungen der beiden Alkohole in Wasser für gleichen Procentgehalt gleiche oder wenigstens fast gleiche specifische Gewichte. Die §. 646 für den Aethylalkohol gegebene Tabellle kann desshalb auch für den Methylalkohol benutzt werden.

Der Holzgeist verbindet sich mit einigen Substanzen direct, indem er eine dem Krystallwasser ähnliche Rolle spielt. Die Lösung des wasserfreien Baryt's in Holzgeist hinterlässt beim Verdunsten Krystalle: $Ba_2\Theta + 2\Theta H_4\Theta$; Chlorcalcium wird in reichlicher Menge und unter starker Erwärmung von Holzgeist aufgelöst, beim Erkalten scheiden sich grosse sechsseitige Tafeln der Verbindung: $CaCl + 2\Theta H_4\Theta$ aus; diese kann für sich über 100° erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen, lässt aber in wässriger Lösung schon unter 100° Methylalkohol abdestilliren.

Kalium und Natrium lösen sich in Methylalkohol auf, unter

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXI. 376.

**) ibid. CX. 210.

Entwicklung von Wasserstoff; es entstehen krystallisirbare Verbindungen, das Kalium- und Natriummethylat:

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ K\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{und} \quad \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta.$$

630. Durch Oxydation geht der Methylalkohol in Ameisensäure über (der Aldehyd der Ameisensäure konnte bis jetzt unter den Oxydationsproducten nicht nachgewiesen werden). Diese Oxydation kann durch die gewöhnlichen Oxydationsmittel hervorgebracht werden; unter Vermittlung von Platinmohr findet sie auch auf Kosten der Sauerstoffs der Luft statt.

Bei den meisten Oxydationen entsteht neben der Ameisensäure auch Ameisensäure-Methyläther. — Destillirt man gleiche Theile Holzgeist und Braunstein mit $1^1/_3$ Th. Schwefelsäure, so entsteht ausserdem eine bei 40° siedende Flüssigkeit (Formal von Kane *) und Dumas **), die wesentlich aus Methylal $= \Theta_3H_8\Theta_2$ besteht (Malaguti) ***).

Wird Holzgeist mit Natronkalk gelinde erhitzt, so entweicht Wasserstoff und es entsteht ameisensaures Salz. Kalihydrat allein erzeugt statt der Ameisensäure Oxalsäure.

$$\underset{\text{Holzgeist.}}{\Theta H_4\Theta} + KH\Theta = \underset{\text{Ameisens. Kali.}}{\Theta H_3K\Theta_2} + H_2$$

$$2\Theta H_4\Theta + 2KH\Theta = \underset{\text{Oxalsaur. Kali.}}{\Theta_2\Theta_4K_2} + 5H_2$$

Die Ameisensäure ist ein Product einer einfachen Metamorphose:

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta H_3 & \text{———} & K\\ |H & & H|\end{matrix}\right\}\Theta$$

die Oxalsäure ein Zersetzungsproduct der Ameisensäure.

Chlor wird von trocknem Methylalkohol rasch aufgenommen unter Erwärmung und Entwicklung von Salzsäure. Es entstehen zunächst chlorhaltige Flüssigkeiten und als Endproduct eine krystallisirbare Substanz das Parachloralid ($= \Theta_2HCl_3\Theta$?) †). Brom wirkt ähnlich und bildet Parabromalid ($= \Theta_2HBr_3\Theta$). Durch Einwirkung des in einem Gemisch von Holzgeist und Salzsäure durch den galvanischen Strom freiwerdenden Chlors erhielt Riche ††) eine chlorhaltige Flüssigkeit: $\Theta_2H_3Cl\Theta$.

Bei Destillation mit Chlorkalk liefert der Methylalkokol Chloroform; durch Einwirkung von Brom oder Jod auf eine Lösung von Kalihydrat in Methylalkohol entsteht Bromoform oder Jodoform.

*) Ann. Chem. Pharm. XIX. 175.

**) ibid. XXVII. 135.

***) ibid. XXXII. 55.

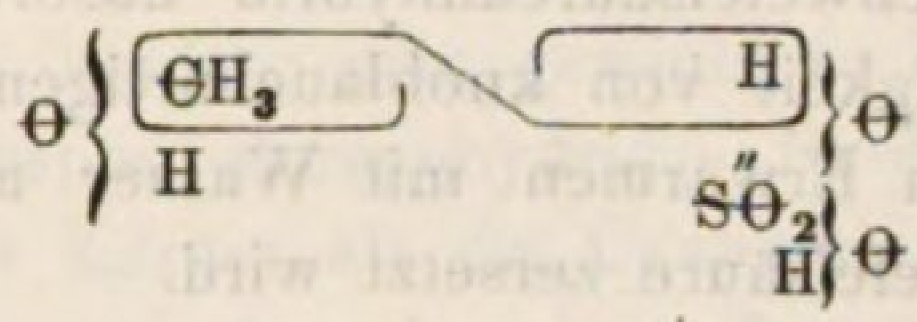
†) Vgl. Bouis, Ann. Chem. Pharm. LXIV. 316; Cloez, Ann. Chem. Pharm. CXI. 180; Städeler ibid. CXI. 303.

††) Ann. Chem. Pharm. CXII. 323.

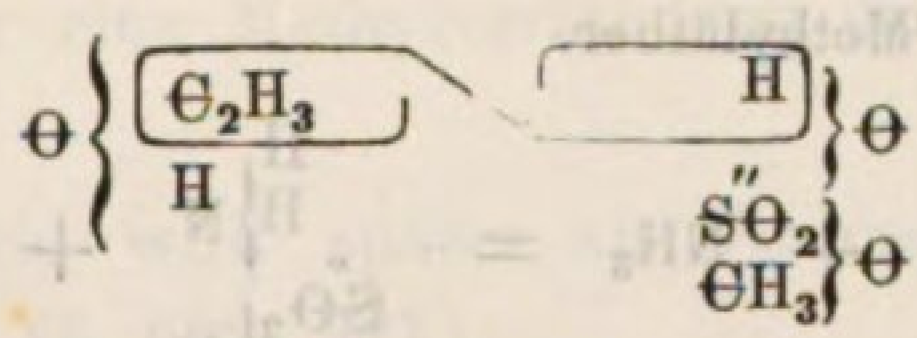
Salpetersäure oxydirt den Holzgeist und erzeugt gleichzeitig Salpetersäure-Methyläther.

Schwefelsäurehydrat mischt sich mit Holzgeist unter starkem Erwärmen; das Gemisch enthält **Methylschwefelsäure** und liefert beim Erhitzen je nach den Verhältnissen, in welchen die beiden Körper angewandt wurden **Methyläther** oder **Schwefelsäuremethyläther**. 631.

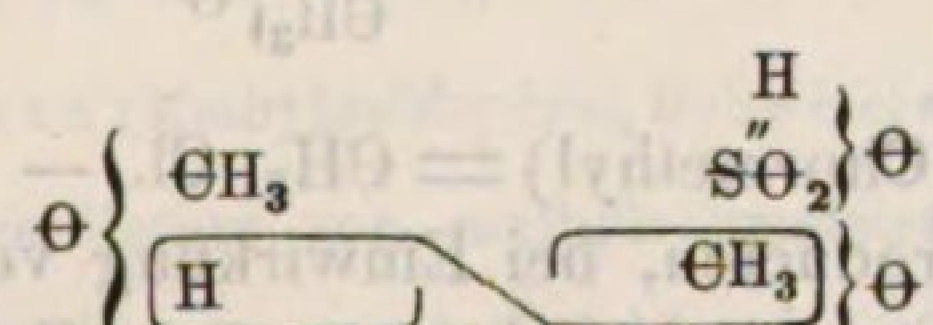
Die Bildung der Methylschwefelsäure ist:



Bei Bildung des Methyläthers und des Schwefelsäure-Methyläthers wirkt die anfangs gebildete Methylschwefelsäure auf ein zweites Molecül Methylalkohol ein. Man hat entweder:



oder:



In beiden Metamorphosen wird Wasserstoff gegen Methyl ausgetauscht, aber in umgekehrtem Sinn.

Die erste Zersetzung erfolgt bei grossem Ueberschuss von Schwefelsäure, die zweite wenn nicht mehr als 4 Th. Schwefelsäure auf 1 Th. Holzgeist einwirken.

Methyläther. (Methyloxyd) $= \Theta_2H_6\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$. (**Dumas** und **Peligot** 1835.) 632.

Man erhitzt ein Gemenge von Holzgeist (1 Th.) und Schwefelsäurehydrat (2 Th.) und wäscht das Product mit Kalilauge. Bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, von angenehm ätherartigem Geruch, sehr löslich in Alkohol, Aether und Schwefelsäure, weniger in Wasser (bei 18°, 37 Vol.); durch starkes Abkühlen zu einer bei — 21° siedenden Flüssigkeit verdichtbar.

Der Methyläther verbindet sich direct mit Schwefelsäureanhydrid zu Schwefelsäure-Methyläther.

Methylschwefelsäure. $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\}\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ H\}\end{matrix}\right.\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$. Man mischt Methylalkohol (1 Th.) mit Schwefelsäurehydrat (2 Th.), sättigt das Gemisch mit einer Base, deren schwefelsaures Salz unlöslich ist (z. B. Bleiweiss, kohlen- 633.

saurer Baryt), zersetzt das im Filtrat enthaltene Methylschwefelsäuresalz mit Schwefelsäure oder bei Blei mit Schwefelwasserstoff und verdunstet im Vacuum. Die Methylschwefelsäure und ihre Salze sind krystallisirbar und sehr zerfliesslich.

634. S c h w e f e l s ä u r e - M e t h y l ä t h e r. $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$. Wird erhalten durch Destillation von Holzgeist mit 8—10 Th. Schwefelsäurehydrat oder indem man Methyläther von Schwefelsäureanhydrid absorbiren lässt. Farblose, bei 188⁰ siedende Flüssigkeit von knoblauchartigem Geruch, die sich in Wasser nicht löst, beim Erwärmen mit Wasser aber rasch zu Methylalkohol und Methylschwefelsäure zersetzt wird.

Wässriges Ammoniak zersetzt den Schwefelsäure-Methyläther und bildet S u l f a m e t h y l a n (Methyläther der Sulfaminsäure), das bei Verdunsten der Lösung im Vacuum krystallisirt:

Schwefelsäure-Methyläther.

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ SH_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix} + NH_3 = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} + \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

635. M e t h y l c h l o r i d (Chormethyl) $= \Theta H_3, Cl$. — Es entsteht nach B e r t h e l o t neben andern Producten, bei Einwirkung von Chlor auf Sumpfgas (§. 626). Man erhält es durch Erhitzen eines Gemenges von Holzgeist (1 Th.) und Schwefelsäure (3 Th.) mit Kochsalz (2 Th.). Es ist ein farbloses angenehm riechendes Gas, durch starkes Abkühlen zu einer bei — 22⁰ siedenden Flüssigkeit verdichtbar.

Das Methylchlorid bildet mit Wasser ein krystallisirbares, bei + 6⁰ festes Hydrat (B a e y e r). Es wird von Wasser absorbirt (bei 14⁰—4,17 Vol.) reichlicher von Alkohol.

Durch anhaltendes Erhitzen mit wässrigem Kali bei 100⁰ wird es zu Methylalkohol, durch Erhitzen mit Schwefelsäure und schwefelsaurem Silber- oder Quecksilberoxyd bei 100⁰ zu Methylschwefelsäure, durch Erhitzen mit essigsaurem Natron und Essigsäure auf 200⁰ zu Essigsäure-Methyläther (B e r t h e l o t) *).

Chlor wirkt nur im Sonnenlicht auf Methylchlorid und erzeugt Substitutionsproducte (§. 639). — Leitet man Methylchlorid durch eine glühende Röhre, so setzt sich Kohle ab und es entsteht Salzsäure, Methylwasserstoff, Elayl, Kohlenoxyd, Naphthalin und ausserdem eine Substanz, die mit Brom eine krystallisirte Verbindung liefert, welche bei 40⁰ schmilzt und bei 220⁰ siedet (P e r r o t) **).

M e t h y l b r o m i d (Brommethyl) $= \Theta H_3$, Br. Entsteht bei Einwirkung von Brom und Phosphor auf Holzgeist. Siedet bei 13⁰. — Spec. Gew.: 1,6644 bei 0⁰.

*) Ann. Chem. Pharm. CV. 241.

**) ibid. CI. 375.

Methyljodid (Jodmethyl), ΘH_3, J. Wird durch gleichzeitige Einwirkung von Phosphor und Jod auf Methylalkohol erhalten. Farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die sich beim Aufbewahren unter Freiwerden von Jod zersetzt. Siedpunkt: 43°. Spec. Gew.: 2,1992 bei 0°.

Methylfluorür (Fluormethyl), Θ_2H_3, Fl wird nach Dumas und Peligot durch Destillation einer Mischung von Fluorcalcium und Schwefelsäure-Methyläther als farbloses Gas erhalten.

Methylcyanid (Cyanmethyl, Acetonitril) $\Theta_2H_3N = \Theta H_3 . \Theta N$. 636.
Durch Destillation von Cyankalium mit methylschwefelsaurem Kali kann Methylcyanid erhalten werden; man gewinnt es leichter durch Destillation von Acetamid mit Phosphorsäureanhydrid. Nach der ersteren Bildungsweise erscheint dieser Körper als die Cyanverbindung des Radicals Methyl, nach der letzteren und nach seinen Zersetzungen als ein Rest des essigsauren Ammoniaks oder als eine dem Ammoniaktypus zugehörige Verbindung des Radicals: $\overset{'''}{\Theta_2H_3}$. Aus dem Acetonitril durch einfache Metamorphose wieder eine Methylverbindung darzustellen, ist bis jetzt nicht gelungen.

(Das Methylcyanid wird später als Verbindung des Radicals $\overset{'''}{\Theta_2H_3}$ beschrieben vgl. auch §§. 609, 621).

Methylmercaptan (Methylsulfhydrat, Schwefelwasserstoff-Schwefelmethyl): 637.
$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}S$. Wird durch Destillation von methylschwefelsaurem Kalk mit Kaliumsulfhydrat oder durch Einwirkung von Methylchlorid auf eine Lösung von Kaliumsulfhydrat in Holzgeist (oder Alkohol) erhalten. Farblose, übelriechende Flüssigkeit, die bei 21° siedet und mit Quecksilberoxyd eine krystallisirbare Verbindung: $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ Hg\end{matrix}\right\}S$ liefert.

Methylsulfid (Schwefelmethyl) $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ CH_3\end{matrix}\right\}S$. Man sättigt eine weingeistige Lösung von Schwefelkalium mit Methylchlorid und destillirt. Farblose, übelriechende Flüssigkeit, die bei 41° siedet.

Wendet man statt einfach Schwefelkalium Zweifach - Schwefelkalium an, so erhält man **Methylbisulfid** $= (\Theta H_3)_2S_2$ als gelbliche bei 140° siedende Flüssigkeit, von zwiebelartigem Geruch. Destillirt man Fünffach - Schwefelkalium mit methylschwefelsaurem Kali, so entsteht neben Methylbisulfid auch **Methyltrisulfid**: $(\Theta H_3)_2S_3$, welches über 200° destillirt.

Methyläther der schwefligen Säure. Die schweflige Säure bildet wie alle zweibasischen Säuren zwei Methyläther. Die methylschweflige Säure: $S\Theta_3\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\Theta H_3\\ ''\end{matrix}\ \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ und den Schwefelsäure - Methyläther: $S\Theta_3\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right. = \begin{matrix}\Theta H_3\\ ''\end{matrix}\ \left.\begin{matrix}S\Theta_2\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$.
Der **Schwefligsäure-Methyläther** entsteht bei Einwirkung von Halbchlorschwefel und auch von Chlorthionyl ($S\Theta Cl_2$) auf Methylalkohol *), er ist eine an-

*) Carius, Ann. Chem. Pharm. CX. 219. und CXI. 97.

genehm riechende Flüssigkeit, die bei 121°,5 siedet (vgl. die entsprechende Aethylverbindung). Die methylschweflige Säure entsteht in geringer Menge bei derselben Reaction, sie entsteht ferner durch Einwirkung einer alkoholischen Kalilösung auf methylschweflige Säure, durch Oxydation des Methylmercaptan's, Methylbisulfid's und des Sulfocyanmethyls mittelst Salpetersäure und endlich durch Reduction ihrer Substitutionsproducte mittelst Kaliumamalgam oder durch den galvanischen Strom (vgl. §. 641).

Salpetersäure-Methyläther: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$ destillirt aus dem Gemisch von Methylalkohol, Schwefelsäure und Salpeter; siedet bei 66°.

Salpetrigsäure-Methyläther, Methylnitrit: $\Theta H_3.N\Theta_2$. Von Strecker durch Destillation von Methylalkohol mit Salpetersäure und metallischem Kupfer (oder arseniger Säure) dargestellt. Entsteht auch bei Einwirkung concentrirter Salpetersäure auf Brucin. Siedet bei — 12°.

Methyläther der phosphorigen Säure. Von den drei Methyläthern der phosphorigen Säure ist bis jetzt nur die monomethylphosphorige Säure: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{P}\\ \Theta H_3\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ bekannt; sie entsteht bei Einwirkung von Phosphorchlorür auf Methylalkohol (vgl. die entsprechenden Aethylverbindungen).

Methyläther der Phosphorsäure. Der neutrale Methyläther der Phosphorsäure ist noch unbekannt. Die zweibasische Monomethylphosphorsäure und die einbasische Bimethylphosphorsäure entstehen durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Methylalkohol (Schiff) *).

Borsäure-Methyläther: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{B}\\ (\Theta H_3)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ ist von Ebelmen durch Einwirkung von Chlorborgas auf Methylalkohol dargestellt; siedet bei 70°. Dampfdichte 3,66.)

Cyansäure-Methyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$ und Cyanursäure-Methyläther: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3N_3}\\ (\Theta H_3)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ werden wie die entsprechenden Aethyläther erhalten und zeigen ganz entsprechende Metamorphosen. Der Cyansäure-Methyläther ist sehr flüchtig; der Cyanursäure-Methyläther krystallisirt, schmilzt bei 140°, und verflüchtigt sich bei 295°.

Sulfocyanmethyl: $\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}S$ siedet bei 133° und wird, wie die entsprechende Aethylverbindung durch Destillation vom Sulfocyankalium mit methylschwefelsaurem Kali erhalten.

Substitutionsproducte der Methylverbindungen.

638. Es ist früher erwähnt worden, dass bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Jod auf organische Substanzen häufig eine eigenthümliche, als Substitution bezeichnete Reaction stattfindet, durch welche der organischen Substanz eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen entzogen

*) Ann. Chem. Pharm. CII. 334.

und durch eine gleich grosse Anzahl von Chlor-, Brom- oder Jodatomen ersetzt werden.

Für die Methylverbindungen sind bis jetzt nur chlorhaltige Substitutionsproducte näher untersucht.

Durch Einwirkung von Chlor auf Methyläther (Regnault) *) und auf Methylsulfid (Riche) **) sind die folgenden Chlorsubstitutionsproducte erhalten worden:

Methyläther	$(\Theta H_3)_2\Theta$	$(\Theta H_3)_2 S$	Methylsulfid.
Monochlormethyläther	$(\Theta H_2Cl)_2\Theta$ (sied. 105°)	$(\Theta H_2Cl)_2S$	Monochlormethylsulfid.
Bichlormethyläther	$(\Theta HCl_2)_2\Theta$ (sied. 130°)	$(\Theta HCl_2)_2S$	Bichlormethylsulfid.
Perchlormethyläther	$(\Theta Cl_3)_2\Theta$	$(\Theta Cl_3)_2 S$	Perchlormethylsulfid.

Die Einwirkung des Chlors auf Methyläther ist sehr heftig, ein Gemenge beider Gase zeigt nach wenigen Minuten Explosion; lässt man beide Gase in einem Ballon zusammentreten, so geht die Einwirkung ruhig vor sich. Auch bei Methylsulfid ist die Einwirkung so lebhaft, dass jeder Tropfen Methylsulfid sich in Chlorgas entzündet und umgekehrt jede Blase Chlorgas im Schwefelmethyl Entzündung hervorbringt; man lässt desshalb das Chlor nur auf die Oberfläche des Schwefelmethyls zutreten.

Die Dampfdichte des Perchlormethyläthers wurde = 4,67 gefunden, während sie nach dem für die meisten Kohlenstoffverbindungen gültigen Volumgesetz (vgl. §§. 396 ff.) = 8,75 sein sollte. Es ist danach wahrscheinlich, dass der Perchlormethyläther sich beim Erhitzen zersetzt, nach der Gleichung:

Perchlormethyläther. Chlorkohlenstoff. Phosgen.

$$(\Theta Cl_3)_2\Theta = \Theta Cl_4 + \Theta\Theta Cl_2$$

und dass der Dampf ein Gemisch der Dämpfe der entstandenen Zersetzungsproducte ist (§. 404).

Auch auf Methylwasserstoff und auf Methylchlorid wirkt das Chlor substituirend ein. Man könnte die folgenden zwei Reihen von Producten erhalten: 639.

aus Methylwasserstoff.	aus Methylchlorid.	
$\Theta H_3 \,.\, H$		
$\Theta H_2Cl \,.\, H$	$\Theta H_3 \,.\, Cl$ (sied. 21°).	
$\Theta HCl_2 \,.\, H$	$\Theta H_2Cl \,.\, Cl$ (sied. 31°)	Monomethylchlorid.
$\Theta Cl_3 \,.\, H$	$\Theta HCl_2 \,.\, Cl$ (sied. 61°)	Chloroform.
$\Theta Cl_3 \,.\, Cl$	$\Theta Cl_3 \,.\, Cl$ (sied. 78°)	Chlorkohlenstoff.

Die Verbindungen der ersten Reihe könnten sich (mit Ausnahme des letzten Gliedes) wie Hydrüre chlorhaltiger Radicale verhalten; die der

*) Ann. Chem. Pharm. XXXIV. 29. (1839).

**) ibid. XCII. 353. — Jahresb. 1854. 553.

zweiten Reihe wie Chloride. Es ist indessen von Dumas nachgewiesen, dass nicht nur das Endproduct, sondern auch das vorhergehende Glied der durch Einwirkung von Chlor auf Methylwasserstoff entstehenden Körper identisch ist mit den zwei letzten Substitutionsproducten, die Regnault aus dem Methylchlorid dargestellt hat. Das Endproduct ist in beiden Fällen Chlorkohlenstoff: ΘCl_4, das vorletzte Substitutionsproduct: Chloroform. Der Körper $\Theta HCl_2.H$ der Methylwasserstoffreihe ist noch nicht bekannt. Das erste Product: $\Theta H_2Cl.H$ der Einwirkung von Chlor auf Methylwasserstoff soll nach Kolbe, Varrentrapp und Baeyer verschieden von Methylchlorid sein (vgl. §. 626), während Berthelot wirkliches Methylchlorid erhielt (§. 635).

Durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf in Weingeist gelösten Chlorkohlenstoff kann nach Regnault *) eine umgekehrte Substitution hervorgebracht werden. Der Chlorkohlenstoff verwandelt sich in Chloroform, Monomethylchlorid, Methylchlorid und in Methylwasserstoff. Auch Zink und verdünnte Schwefelsäure bewirkt diese Umwandlung des Chlorkohlenstoffs zu Chloroform (Geuther) **).

Das Chloroform wird später als Chlorid des Radicals: $\overset{\prime\prime\prime}{\Theta H}$ beschrieben.

640. Chlorkohlenstoff, Doppelchlorkohlenstoff, Zweifach Chlorkohlenstoff, Perchlormethylchlorür: ΘCl_4. Entsteht, ausser durch die erwähnten Reactionen, auch durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff, namentlich wenn man ein Gemenge beider Körper durch eine glühende Röhre leitet. Zu seiner Darstellung leitet man im Sonnenlicht und unter Erwärmen Chlorgas durch Chloroform.

Der Chlorkohlenstoff ist eine farblose in Wasser unlösliche Flüssigkeit von angenehmen Geruch. Er siedet bei 77°. — Durch weingeistiges Kali zerfällt der Chlorkohlenstoff zu Chlorkalium und kohlensaurem Kali; bei längerem Erhitzen auf 100° entsteht dabei auch Elayl: Θ_2H_4 (Berthelot). Erhitzt man mit Kalihydrat auf 200°, so entsteht: oxalsaures Kali, Chlorkalium, Wasser und Wasserstoff (Geuther) ***). Leitet man seinen Dampf durch eine glühende Röhre, so zerfällt er zum Theil in freies Chlor, einfach Chlorkohlenstoff und Anderthalbchlorkohlenstoff.

$$2\Theta Cl_4 = \Theta_2Cl_6 + Cl_2$$
$$\Theta_2Cl_6 = \Theta_2Cl_4 + Cl_2$$

641. Besonderes Interesse bieten die Chlorsubstitutionsproducte der methylschwefligen Säure und des Chlorids dieser Säure:

*) Vgl. Regnault, Cours elementaire de Chimie (1851) IV. 274. — Gerhardt, Traité. I. 603.

**) Ann. Chem. Pharm. CVII. 214.

***) ibid. CXI. 175.

	Säuren.	Chloride.	
Methylschweflige Säure	ΘH_3 $\overset{''}{S}\Theta_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H\end{matrix}\right.$		
Monochlormethylschweflige Säure	ΘH_2Cl $\overset{''}{S}\Theta_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H\end{matrix}\right.$		
Bichlormethylschweflige Säure	ΘHCl_2 $\overset{''}{S}\Theta_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H\end{matrix}\right.$	ΘHCl_2 $\overset{''}{S}\Theta_2 . Cl$	Chlorid der Bichlormethylschwefligen Säure.
Perchlormethylschweflige Säure	ΘCl_3 $\overset{''}{S}\Theta_2\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H\end{matrix}\right.$	ΘCl_3 $S\Theta_2 . Cl$	Chlorid der Perchlormethylschwefligen Säure.

Diese Körper sind bis jetzt nicht als Substitutionsproducte der methylschwefligen Säure, sondern von Kolbe *) auf umgekehrtem Wege aus dem an Chlor reichsten Product dem Chlorid der perchlormethylschwefligen Säure erhalten worden. Dieses Chlorid ist der von Berzelius und Marcet 1813 beobachtete „campherartige Körper," häufig als schwefligsaurer Chlorkohlenstoff bezeichnet, der durch Einwirkung von feuchtem Chlorgas auf Schwefelkohlenstoff entsteht:

$$\Theta S_2 + 6Cl_2 + 2H_2\Theta = \Theta Cl_4 . S\Theta_2 + SCl_4 + 4HCl.$$

Man erhält diesen Körper, indem man Schwefelkohlenstoff mit einem Gemenge von Salzsäure und Braunstein (unter Zusatz von etwas Salpetersäure) mehrere Tage stehen lässt und dann abdestillirt. Er ist eine weisse krystallisirte Substanz, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol, Aether und Schwefelkohlenstoff. Er schmilzt bei 135^0, siedet bei 170^0 und sublimirt wie Campher. Durch Destillation mit concentrirter Schwefelsäure zerfällt er in schweflige Säure, Salzsäure und Phosgen:

$$\Theta Cl_4 S\Theta_2 + H_2\Theta = S\Theta_2 + 2HCl + \Theta\Theta Cl_2.$$

Durch Wasser wird er ebenfalls zersetzt, statt des Phosgens entsteht dann Kohlensäure und Salzsäure.

Durch Einwirkung von Kalilauge zerfällt das Chlorid der perchlormethylschwefligen Säure zu Chlorkalium und perchlormethylschwefligsaurem Kali. Durch reducirende Substanzen (schweflige Säure, Schwefelwasserstoff) wird es zu dem Chlorid der bichlormethylschwefligen Säure. Diese zerfällt mit Kalilauge zu Chlorkalium und bichlormethylschwefligsaurem Kali. Dieselbe bichlormethyl-

*) Ann. Chem. Pharm. LIV. 145. (1845).

schweflige Säure, oder vielmehr ihr Zinksalz wird auch erhalten, wenn man Zink in perchlormethylschwefliger Säure auflöst. Setzt man dagegen per- oder auch bichlormethylschweflige Säure der reducirenden Wirkung des galvanischen Stromes aus, indem man eine amalgamirte Zinkplatte als Elektrode verwendet, so wird von neuem Chlor durch Wasserstoff ersetzt und es entsteht monochlormethylschweflige Säure und schliesslich methylschweflige Säure.

Aethylverbindungen.

Radical: Aethyl $= \overset{\prime}{\Theta_2H_5}$.

642. Die Aethylverbindungen zeigen in Zusammensetzung, in physikalischen und in chemischen Eigenschaften die grösste Analogie mit den Methylverbindungen.

Den Ausgangspunkt zur Darstellung aller Aethylverbindungen bildet der Aethylalkohol, der zugleich durch seine vielfache Verwendung das wichtigste Glied der ganzen Gruppe ist.

Aethylalkohol. (Alkohol. Weingeist. Aethyloxydhydrat):

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta_2H_6\Theta.$$

Alkoholhaltige gegohrene Flüssigkeiten waren schon in den ältesten Zeiten, die Destillirbarkeit des Weingeistes im 8. Jahrhundert (Marcus Gräcus) bekannt. Als die eigentlichen Entdecker des Alkohols werden gewöhnlich Arnoldus Villanovanus oder Raymund Lull genannt (13. Jahrhundert). Seine Zusammensetzung wurde erst von Th. Saussure ermittelt.

642. Der Aethylalkohol ist ein Product der geistigen Gährung des Zuckers; d. h. der Zersetzung, welche der Zucker in wässriger Lösung durch Vermittelung der Hefe als Ferment erleidet. Die grösste Menge des Zuckers zerfällt bei dieser Zersetzung gerade auf in Alkohol und Kohlensäure:

$$\begin{matrix}\text{Traubenzucker.} & & \text{Alkohol.} & & \\ \Theta_6H_{12}\Theta_6 & = & 2\Theta_2H_6\Theta & + & 2\Theta\Theta_2\end{matrix}$$

Gleichzeitig entstehen in untergeordneter, aber doch nicht ganz unerheblicher Menge: Glycerin, Bernsteinsäure etc. (Pasteur). Der Traubenzucker wird direct durch Hefe in Gährung versetzt; die meisten andern Zuckerarten (z. B. Rohrzucker) gehen zunächst in Traubenzucker über. Ueberhaupt sind alle diejenigen Körper, welche sich in Traubenzucker umwandeln können, fähig, durch geistige Gährung Alkohol zu erzeugen. So gährt z. B. ein Aufguss von Gerste, indem durch Vermittelung der beim Keimprocess entstehenden Diastase das Stärkemehl des Getreides in Dextrin und Traubenzucker übergeht. (Die Gährung wird gelegentlich des Zuckers ausführlicher besprochen werden.)

Alkohol entsteht ferner, wenn auch in nur geringer Menge (neben viel Buttersäure, Milchsäure etc.) durch die Gährung, welche: Mannit, Dulcit, Glycerin, Sorbin, Rohrzucker, Milchzucker, Stärke und Gummi bei Gegenwart von Wasser, Kreide und Käse (als Ferment) erleiden (Berthelot 1856) *).

Einzelne dieser Substanzen entwickeln dabei neben Kohlensäure auch Wasserstoff. Die Zersetzung erfolgt vielleicht nach den Formeln:

Glycerin. Alkohol.

$$Θ_3H_8Θ_3 = Θ_2H_6Θ + ΘΘ_2 + H_2$$

Mannit.

$$Θ_6H_{14}Θ_6 = 2Θ_2H_6Θ + 2ΘΘ_2 + H_2$$

Interessant ist die Bildung des Alkohols aus Aethylen: $Θ_2H_4$. Dieser Kohlenwasserstoff verbindet sich nämlich direct mit Schwefelsäurehydrat, mit Jodwasserstoff, Bromwasserstoff und selbst mit Chlorwasserstoff unter Bildung von Aethylschwefelsäure von Jodäthyl, Bromäthyl und Chloräthyl, die dann beim Kochen mit Wasser oder beim Erhitzen mit Kalilauge Alkohol erzeugen (Berthelot) **).

Darstellung des Alkohols. Man gewinnt in fabrikmässigem Betrieb durch Destillation gegohrener Flüssigkeiten den Weingeist oder Spiritus. Derselbe enthält ausser Alkohol noch eine je nach der Construction der Destillirapparate mehr oder weniger grosse Menge von Wasser und ausserdem, namentlich wenn Kartoffelstärke oder Getreide als Gährungsmaterial angewandt wurden, Fuselöl (Amylalkohol). Das Fuselöl kann durch Kohle, am besten Holzkohle entzogen werden (Entfuselung). Bei zweckmässig construirten Destillationsapparaten wird ein Weingeist erhalten, der 85—90% und selbst 92% Alkohol enthält; er wird häufig im Destillationsapparat selbst entfuselt. 644.

Durch Rectification allein kann der Alkohol nicht vollständig entwässert werden; man ist vielmehr genöthigt Substanzen zuzusetzen, welche das Wasser binden. Es sind dazu nahezu alle hygroskopischen Körper verwendbar. Am zweckmässigsten stellt man starken Alkohol (90%) einige Stunden mit kleinen Stücken von gebranntem Kalk zusammen und destillirt dann ab. Der so gewonnene Alkohol, absoluter Alkohol, ist fast wasserfrei und verliert bei einer zweiten Destillation über Kalk nochmals etwas Wasser.

Trägt man in starken Weingeist durch Schmelzen entwässertes kohlensaures Kali ein, so scheidet sich eine wässrige Lösung dieses Salzes unter dem Alkohol ab; durch Rectification über neue Mengen von kohlensaurem Kali erhält man ab-

*) Jahresbericht. 1857. 509.

**) Ann. Chem. Pharm. XCIV. 78; CIV. 185.

soluten Alkohol. — Auch geschmolzenes Chlorcalcium ist zum Entwässern des Alkohols verwendbar, wenn gleich nicht geeignet, weil es mit Alkohol eine Verbindung eingeht.

Um dem absoluten Alkohol die letzten Spuren von Wasser zu entziehen, sind mehrere Methoden anwendbar. Man stellt denselben entweder längere Zeit mit völlig entwässertem Kupfervitriol oder mit entwässertem Blutlaugensalz zusammen, oder, zweckmässiger, man destillirt über wasserfreien Baryt; oder man trägt in den über gebrannten Kalk rectificirten Alkohol etwas Natrium ein und destillirt im Wasserbade ab.

Wird wasserhaltiger Alkohol in eine thierische Blase eingebunden und diese an einem warmen Ort aufgehängt, so verdunstet wesentlich Wasser, während nahezu absoluter Alkohol in der Blase zurückbleibt (Sömmering).

645. Eigenschaften. Der Alkohol ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von angenehm geistigem Geruch und brennendem Geschmack. In reinem Zustand genossen, wirkt er giftig, und in die Venen eingespritzt bringt er raschen Tod.

Spec. Gew. 0,8095 bei 0°; 0,7939 bei 15°,5; 0,792 bei 20°. (Kopp.) Siedepunkt: 78°,4 bei 760 M. m. — Selbst durch die grösste künstliche Kälte (— 100°) wird er nicht fest, sondern nur dickflüssiger. Er brennt mit schwach leuchtender Flamme.

Der Alkohol ist sehr hygroskopisch. Er zieht aus der Luft rasch Wasser an und entzieht einigen Salzen (z. B. Soda, Glaubersalz) einen Theil ihres Krystallwassers. Er mischt sich mit Wasser in jedem Verhältniss; dabei findet Wärmeentwicklung und Contraction statt. Das Maximum der Contraction tritt ein, wenn 52,3 Vol. Alkohol mit 47,7 Vol. Wasser bei 15° gemischt werden; statt 100 Vol. entstehen nur 96,35. Die erwähnten Mengen entsprechen nahezu dem Verhältniss: $\Theta_2H_6\Theta + 3H_2\Theta$ (vgl. §. 488).

646. Alkoholometrie *). Da der Werth alkoholhaltiger Flüssigkeiten wesentlich durch ihren Alkoholgehalt bedingt wird, so ist es von Wichtigkeit Methoden zu besitzen, durch welche dieser Alkoholgehalt rasch und möglichst genau ermittelt werden kann. Da eine chemische Analyse nicht wohl ausführbar ist, hat man die Bestimmung verschiedener physikalischer Eigenschaften als alkoholometrische Methoden benutzt. Die Bestimmungen der spec. Wärme und des Lichtbrechungsvermögens sind bis jetzt zu diesem Zweck nicht versucht worden, obgleich namentlich die letztere Eigenschaft vielleicht nutzbar wäre (vgl. §. 514). Die Bestimmung des Siedepunktes wird von Gröning und Pohl und bei den Ebullioskopen von Brossard-Vidal und Conaty in Anwendung gebracht. Auf die Spannkraft des Dampfes ist das auf Plücker's Vorschlag von Geissler construirte Vaporimeter begründet. Die Ausdehnung durch Wärme wird in Silbermann's Dilatometer verwendet. Gegenwärtig wird fast ausschliesslich die Bestimmung des spec. Gewichtes als alkoholometrische Methode in Anwendung gebracht. Man bestimmt also das spec. Gewicht eines Weingeistes vermittelst des Aräometers.

*) Vgl. Liebig u. Pogg. Handwörterbuch. 2. Aufl. I. 493.

Da nun Alkohol und Wasser beim Vermischen eine Contraction erfahren und zwar nach mit der Temperatur veränderlichen und bis jetzt nicht ermittelten Gesetzen, so ist es einleuchtend, dass nur durch experimentelle Bestimmungen die Beziehungen zwischen dem spec. Gewichte und dem Alkoholgehalte eines Weingeistes festgestellt werden konnten. Solche Bestimmungen sind von Gilpin (1794), Tralles (1811), Gay-Lussac und Kopp ausgeführt worden. Aus diesen Bestimmungen hat man Tabellen zusammengestellt, welche die spec. Gewichte, die Volumprocente und die Gewichtsprocente der Gemische von Alkohol und Wasser angeben.

100 Volumina enthalten Vol. Alkohol.	Gewichts-procente.	Spec. Gew. bei $15^5/_8{}^0$.	100 Volumina enthalten Vol. Alkohol.	Gewichts-procente.	Spec. Gew. bei $15^5/_8{}^0$.	100 Volumina enthalten Vol. Alkohol.	Gewichts-procente.	Spec. Gew. bei $15^5/_8{}^0$.
0	0	0,9991	34	28,13	0,9596	67	59,32	0,8965
1	0,80	0,9976	35	28,99	0,9583	68	60,38	0,8941
2	1,60	0,9961	36	29,86	0,9570	69	61,42	0,8917
3	2,40	0,9947	37	30,74	0,9556	70	62,50	0,8892
4	3,20	0,9933	38	31,62	0,9541	71	63,58	0,8867
5	4,00	0,9919	39	32,50	0,9526	72	64,66	0,8842
6	4,81	0,9906	40	33,39	0,9510	73	65,74	0,8817
7	5,62	0,9893	41	34,28	0,9494	74	66,83	0,8791
8	6,43	0,9881	42	35,18	0,9478	75	67,93	0,8765
9	7,24	0,9869	43	36,08	0,9461	76	69,05	0,8739
10	8,05	0,9857	44	36,99	0,9444	77	70,18	0,8712
11	8,87	0,9845	45	37,90	0,9427	78	71,31	0,8685
12	9,69	0,9834	46	38,82	0,9409	79	72,45	0,8658
13	10,51	0,9823	47	39,74	0,9391	80	73,59	0,8631
14	11,33	0,9812	48	40,66	0,9373	81	74,74	0,8603
15	12,15	0,9802	49	41,59	0,9354	82	75,91	0,8575
16	12,98	0,9791	50	42,52	0,9335	83	77,09	0,8547
17	13,80	0,9781	51	43,47	0,9315	84	78,29	0,8518
18	14,63	0,9771	52	44,42	0,9295	85	79,50	0,8488
19	15,46	0,9761	53	45,36	0,9275	86	80,71	0,8458
20	16,28	0,9751	54	46,32	0,9254	87	81,94	0,8428
21	17,11	0,9741	55	47,29	0,9234	88	83,19	0,8397
22	17,95	0,9731	56	48,26	0,9213	89	84,46	0,8365
23	18,78	0,9720	57	49,23	0,9192	90	85,75	9,8332
24	19,62	0,9710	58	50,21	0,9170	91	87,09	0,8299
25	20,46	0,9700	59	51,20	0,9148	92	88,37	0,8265
26	21,30	0,9689	60	52,20	0,9126	93	89,71	0,8230
27	22,14	0,9679	61	53,20	0,9104	94	91,07	0,8194
28	22,99	0,9668	62	54,21	0,9082	95	92,46	0,8157
29	23,84	0,9657	63	55,21	0,9059	96	93,89	0,8118
30	24,69	0,9646	64	56,22	0,9036	97	95,34	0,8077
31	25,55	0,9634	65	57,24	0,9013	98	96,84	0,8034
32	26,41	0,9622	66	58,27	0,8989	99	98,39	0,7988
33	27,27	0,9609				100	100,00	0,7939

Da die Angaben der Tabelle sich auf $15^5/_8{}^0$ C. beziehen, so muss, wenn die Bestimmung des spec. Gewichtes bei einer anderen Temperatur ausgeführt wurde, eine Correktur angebracht werden. Statt der zu diesem Zweck entworfenen Tabellen dient einfach die folgende Regel. Man multiplicire die Temperaturdifferenz mit 0,4 und ziehe das Product von den in der Tabelle angegebenen Volumprocen-

ten ab, wenn die Versuchstemperatur höher war als $15^{5}/_{8}{}^{0}$; oder addire es zu, wenn sie niedriger war. — Statt der gewöhnlichen Aräometer, welche die spec. Gewichte angeben, verwendet man häufig die s. g. Alkoholometer, welche entweder, nach Tralles die Volumprocente (s. g. Grade) oder nach Richter die Gewichtsprocente angeben.

Soll der Alkoholgehalt einer Flüssigkeit bestimmt werden, die ausser Wasser und Alkohol noch andere Substanzen enthält, so muss durch Destillation (wenn flüchtige Säuren z. B. Essigsäure zugegen sind mit Zusatz von ätzendem oder kohlensaurem Alkali) der Alkohol abgeschieden werden.

Der Alkohol löst viele Gase, die meisten in grösserer Menge als das Wasser (vgl. §. 491); er löst viele Flüssigkeit ganz besonders kohlenstoffhaltige (flüchtige Oele z. B. etc.) und ebenso sehr viele feste Substanzen unter anderen auch Jod, Brom, etwas Schwefel und Phosphor, Fette, Harze, Alkaloide etc. Die kohlensauren und schwefelsauren Salze sind fast alle in Alkohol unlöslich.

647. Zersetzungen. Der Alkohol zerfällt beim Durchleiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre in Wasser, Wasserstoff, Kohle, Kohlenoxyd, Sumpfgas, Elayl, Benzol, Phenyl, Naphthalin etc. Bei schwacher Glühhitze entsteht wesentlich: Methylwasserstoff, Kohlenoxyd und Wasserstoff: $C_2H_6O = CH_4 + H_2 + CO$. — Durch Oxydation wird er meistens zu Aldehyd und Essigsäure umgewandelt (vgl. §§. 605, 620). Der Sauerstoff der Luft allein wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht oxydirend auf ihn ein, aber unter Vermittelung einiger Fermente (vgl. bei Essig), unter Mitwirkung poröser Substanzen und überhaupt derjenigen Körper, welche, wie das Platin Gase auf ihrer Oberfläche verdichten, führt er den Alkohol durch langsame Verbrennung in Aldehyd und in Essigsäure über; die durch diese langsame Verbrennung erzeugte Wärme ist häufig so gross, dass sich der Alkoholdampf bis auf seine Entzündungstemperatur erhitzt. (Platinmohr, Platindraht, Döbereiner's Glühlämpchen, Chromoxyd, Eisenoxyd etc.) Chromsäure bringt den Alkohol zur Entflammung. Destillation mit chromsaurem Kali oder mit Braunstein und Schwefelsäure liefert Aldehyd, Essigsäure, Essigäther, Acetal $\left(\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{C_2H_4}\\ (C_2H_5)_2\end{matrix}\right\}O_2\Big)$, Ameisensäure etc. Bei Einwirkung von Salpetersäure entstehen ausser diesen Oxydationsproducten noch: Stickoxydul, Stickoxyd, Blausäure und Salpetrigsäure-Aether. Lässt man die Einwirkung bei gemässigter Temperatur stattfinden, so entstehen noch: Glyoxal, Glyoxylsäure, Glycolsäure und Oxalsäure*). Beim Vermischen von Alkohol mit Königswasser tritt (wie bei concentrirter Salpetersäure) von selbst Sieden ein; ausser den durch Salpetersäure allein entstehenden Oxydationsproducten wird noch Chloroform

*) Debus, Ann. Chem. Pharm. C. 1; CII. 20.

und Chloral gebildet. Auch ein Gemisch von Weingeist, Salpetersäure und Kochsalz kommt von selbst ins Sieden und es wird ausser den genannten Producten noch Chlorpikrin erzeugt. Chlor wird von Alkohol in reichlicher Menge absorbirt (im Sonnenlicht kann Entflammung eintreten). Es wirkt zunächst oxydirend und erzeugt Aldehyd und bei wasserhaltigem Weingeist Essigsäure; die dabei entstehende Salzsäure erzeugt dann Aethylchlorid und vermittelt die Bildung von Essigäther und Acetal; auf alle diese Producte wirkt das Chlor dann substituirend ein, man erhält gechlorte Essigäther, gechlorte Acetale, Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchlorids und als hauptsächliches Endproduct: Trichloraldehyd = Chloral: $\Theta_2HCl_3\Theta$.

Durch Destillation mit Chlorkalk oder durch Einwirkung von Chlor auf eine alkoholische Kalilösung entsteht Chloroform. Brom und Jod erzeugen in ähnlichen Verhältnissen Bromoform und Jodoform. — Eine Lösung von Silber oder Quecksilber in starker Salpetersäure erzeugt mit Alkohol Knallsilber oder Knallquecksilber. Durch Einwirkung von Platinchlorid hat Zeise *) 1830 eine Anzahl merkwürdiger, zum Theil schön krystallisirender Verbindungen erhalten, deren Natur noch nicht festgestellt ist.

Mischt man Alkohol mit Schwefelsäurehydrat, so entsteht Aethyl- 648.
schwefelsäure (§. 677); erhitzt man das Gemisch, so wird, bei nicht zu grossem Ueberschuss von Schwefelsäure, Aether gebildet (§§. 651); wird endlich Alkohol mit viel Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Aethylen = Θ_2H_4. Bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Alkohol entstehen Verbindungen dieses zweiatomigen Radicals (Aethylen) mit Schwefelsäure: Carbylsulfat, Aethionsäure, Isäthionsäure.

Bei Einwirkung sehr vieler Substanzen auf Alkohol bleibt das Radical Aethyl unverändert; alle diese Metamorphosen des Alkohols werden gelegentlich der im Folgenden beschriebenen Aethylverbindungen erwähnt werden.

Alkoholate. Der Alkohol verbindet sich mit einigen Salzen etc., indem er gewissermaassen das Krystallwasser vertritt (Krystallalkohol). Man kennt die folgenden Verbindungen:

*) Vgl. Gmelin, Handbuch IV. 700 ff.; Gerhardt, Traité II. 316.

verpuffendes Chlorplatin	$\Theta_2H_4Pt_2Cl_2$	Acide éthyl-chloroplatinique.
Ammoniakverbindung	$\Theta_2H_3(NH_4)Pt_2Cl_2$	éthyl-chloroplatinate d'ammoniaque.
entzündlicher Platinsalmiak	$\Theta_2H_4Pt_2Cl_2$, NH_4Cl	éthyl-chloroplatinate de chlorure d'ammonium.
entzündliches Platinkalisalz	$\Theta_2H_4Pt_2Cl_2$, KCl	éthyl-chloroplatinate de Chlorure de potassium.

$$\begin{array}{ll} ZnCl_2'' & + 2\Theta_2H_6\Theta \\ CaCl & + 2\Theta_2H_6\Theta \\ Ca_2\Theta & + 2\Theta_2H_6\Theta \\ MgN\Theta_3 & + 3\Theta_2H_6\Theta \end{array}$$

Die Verbindungen mit $ZnCl_2$, CaCl und $N\Theta_3Mg$ werden durch Auflösen des betreffenden Salzes in Alkohol und Abkühlen krystallisirt erhalten; die weniger leicht zersetzbare Chlorcalciumverbindung kann auch durch Verdampfen dargestellt werden.

Aethylate. Der typische Wasserstoff des Alkohols ist durch Metalle ersetzbar (§. 616), der Alkohol verhält sich also gewissermaassen wie eine Säure. Die Verbindungen mit Kalium und Natrium:

Alkoholkalium oder Kaliumäthylat $\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\K\end{array}\right\}\Theta$

Alkoholnatrium oder Natriumäthylat $\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\Na\end{array}\right\}\Theta$

werden durch Eintragen von Kalium oder Natrium in völlig wasserfreien Alkohol dargestellt. Sie sind beide krystallisirbar, die Kaliumverbindung am leichtesten, und zerfallen mit Wasser zu Alkohol und Alkalihydrat. Eine entsprechende Zinkverbindung:

Zinkäthylat $\left.\begin{array}{r}\Theta_2N_5\\Zn\end{array}\right\}\Theta$

ist von Frankland durch Einwirkung von Sauerstoff auf Zinkäthyl erhalten werden.

Aethyläther. (Aether, Schwefeläther, Aethyloxyd) $= \left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5'\\\Theta_2H_5\end{array}\right\}\Theta = \Theta_4H_{10}\Theta$.

Der Aether wurde 1540 von Valerius Cordus entdeckt und als Oleum vitrioli dulce beschrieben. Frobenius nannte ihn zuerst Aether. Später wurde der mit Vitriolöl dargestellte Aether als Schwefeläther bezeichnet, um ihn von andern Aetherarten zu unterscheiden. Val. Rose zeigte 1800, dass er keinen Schwefel enthält. Fourcroy und Vauquelin vermutheten, der Aether entstehe aus dem Alkohol durch Verlust von Wasser; sie zeigten 1797, dass bei Destillation von Schwefelsäure und Alkohol neben Aether auch Wasser auftrete. Die Analysen von Saussure 1807 und von Gay-Lussac 1815 bestätigten diese Vermuthung; beide hielten den Aether und den Alkohol für Verbindungen von ölbildendem Gas mit Wasser, eine Ansicht, die dann von Dumas und Boullay und von Mitscherlich weiter ausgedehnt wurde (vgl. §. 102). Liebig nahm zuerst 1834 *) in beiden das Radical Aethyl an und betrachtete den Aether als das Oxyd dieses Radicals, den Alkohol als Hydrat dieses Oxyds.

*) Ann. Chem. Pharm. IX. 1.

Bildung des Aethers. Der Aethyläther entsteht aus Alkohol oder andern Aethylverbindungen durch eine grosse Anzahl chemischer Reactionen. Die für die Erklärung des Vorgangs der Aetherbildung wichtigsten und gleichzeitig die best untersuchten Bildungsweisen sind die folgenden: 652.

I. Lässt man Aethyljodid (Bromid oder Chlorid) auf Alkoholkalium einwirken, so entsteht Jodkalium und Aether *):

Aethyljodid. Alkoholkalium. Aether. Jodkalium.

$$J\,\Theta_2H_5 \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + KJ.$$

II. Beim Erhitzen eines Gemenges von Alkohol und Schwefelsäurehydrat wird, bei einer Temperatur von etwa 140°, Aether gebildet. Der Aether ist dabei das Product zweier aufeinander folgenden doppelten Zersetzungen. Bei der ersten entsteht durch Einwirkung des Schwefelsäurehydrats auf Alkohol Aethylschwefelsäure und Wasser:

Schwefelsäure. Alkohol. Aethylschwefelsäure. Wasser.

$$1)\quad S\Theta_4\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = S\Theta_4\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Bei der zweiten wirkt die Aethylschwefelsäure auf ein weiteres Molecül des in der Mischung noch unangegriffen vorhandenen Alkohols, ein und erzeugt Aether, während Schwefelsäurehydrat regenerirt wird:

Aethylschwefelsäure. Alkohol. Schwefelsäurehydrat. Aether.

$$2)\quad S\Theta_4\left\{\begin{matrix}H\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = S\Theta_4\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Da nach Verlauf dieser beiden Reactionen die ursprüngliche Schwefelsäure wieder regenerirt worden ist, so ist es einleuchtend, dass der Process continuirlich sein kann. Lässt man nämlich zu dem erhitzten Gemisch von Alkohol und Schwefelsäure fortwährend neuen Alkohol zufliessen, so wird dieser zum Theil von der vorhandenen Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure übergeführt, zum anderen Theil von der vorhandenen Aethylschwefelsäure in Aether umgewandelt. Bei dieser letzteren Reaction wird aus der Aethylschwefelsäure wieder Schwefelsäurehydrat erzeugt, welches von Neuem mit dem zufliessenden Alkohol Aethylschwefelsäure bildet u. s. f. — Man kann also mit einer verhältnissmässig geringen Menge Schwefelsäurehydrat eine grosse (der Theorie nach unbeschränkte)

*) Williamson, Jahresb. 1850. 459. — Ann. Chem. Pharm. LXXVII. 37.

Menge von Alkohol in Aether umwandeln. Wesentlich ist nur, dass das in Zersetzung begriffene Gemisch fortwährend die für den Verlauf der beiden Reactionen nöthige Temperatur habe, d. h. dass es auf 140°—145° erhitzt wird; denn erst bei dieser Temperatur wirkt die Aethylschwefelsäure auf Alkohol ein. Da das bei der Reaction 1) erzeugte Wasser zusammen mit dem durch die Reaction 2) gebildeten Aether abdestillirt, so behält das Gemisch stets dieselbe Zusammensetzung, wenn man genau so viel Alkohol zufliessen lässt, als Aether und Wasser abdestilliren. Die für die Zersetzung nöthige Temperatur wird einfach in der Weise hergestellt, dass man ein Gemenge von Alkohol und Schwefelsäure in solchen Verhältnissen anwendet, dass sein Siedepunkt bei 140°—145° liegt.

653. Theorie der Aetherbildung. Die eben mitgetheilte Erklärung des Vorgangs bei der Bildung des Aethers ist zuerst von Williamson gegeben und durch eine Reihe sorgfältiger Versuche gestützt worden, die gleich näher besprochen werden sollen. Die Aetherbildung gehört jetzt zu den am besten gekannten chemischen Metamorphosen; ihre Erkenntniss hat es möglich gemacht, eine grosse Anzahl anderer Reactionen in ähnlicher Weise zu erklären und hat wesentlich zu den raschen Fortschritten, welche die organische Chemie in den letzten Jahren gemacht hat und ganz besonders zur Entwicklung der jetzt herrschenden theoretischen Ansichten beigetragen.

Man war früher der Ansicht, die Schwefelsäure wirke durch ihre Verwandtschaft zum Wasser; sie entziehe dem Alkohol die Elemente des Wassers oder auch das Wasser, welches man fertig gebildet im Alkohol annahm. (Alkohol = $C_4H_4.2HO$; Aether = $C_4H_4.HO$ oder Alkohol = $C_4H_5.O + HO$). Nachdem man gefunden hatte, dass mit dem Aether auch Wasser abdestillirt und zwar ebensoviel als bei der Zersetzung des Alkohols zu Aether und Wasser frei wird *), gab man diese Erklärung als unhaltbar auf, weil man nicht annehmen konnte, dass die Schwefelsäure fähig sei dem Alkohol Wasser zu entziehen unter Bedingungen, unter welchen sie dieses Wasser nicht einmal zurückzuhalten im Stande ist. Indem man dann auf eine eigentliche Erklärung vollständig Verzicht leistete, nahm man an, die Schwefelsäure wirke nur durch Contact oder, wie man sich auch ausdrückte, durch katalytische Kraft (Mitscherlich, Berzelius), der Alkohol spalte sich durch die Wirkung der katalytischen Kraft in Aether und Wasser. Die Bildung der Aethylschwefelsäure wurde von diesem Erklärungsversuch (wenn man den Gebrauch eines Wortes so nennen kann) entweder vollständig unberücksichtigt gelassen oder man nahm an, diese Säure zerfalle zu Schwefelsäure und Alkohol, der sich dann weiter spalte.

Der erste Versuch einer chemischen Erklärung der Aetherbildung wurde von Liebig **) gemacht. Nach seiner Auffassung geht der Bildung von Aether bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol die Bildung von Aethylschwefelsäure voraus. Die Aethylschwefelsäure = $C_4H_5, O.SO_3 + HO.SO_3$ zerfällt bei 126°—140°

*) Mitscherlich erhielt z. B. auf 80 Th. Aether 20,9 Th. Wasser; die Theorie verlangt 19,5 Th. Wasser.

**) Ann. Chem. Pharm. (1834) IX. 31; ferner: ibid. XXIII. 39; XXX. 129.

in Aether, Schwefelsäurehydrat und wasserfreie Schwefelsäure. Bei dem Process der continuirlichen Aetherdarstellung bildet das freigewordene Schwefelsäurehydrat und ebenso die wasserfreie Schwefelsäure, indem sie sich vorher mit Wasser verbindet, mit dem zufliessenden Alkohol von neuem Aethylschwefelsäure, die in derselben Weise zerfällt. Zwei später wirklich vorgebrachte Einwände hatte diese Theorie gleich von Anfang zurückgewiesen. Dass nämlich aus einem und demselben Gemisch einerseits Wasser entweicht, während andererseits wasserfreie Schwefelsäure frei wird, lässt sich so erklären, dass die freiwerdende wasserfreie Schwefelsäure sich direct mit in der Nähe befindlichem Wasser verbindet, während an anderen Stellen der die Flüssigkeit durchstreichende Aetherdampf Wasserdampf mit fortreisst. Dass aber in einer und derselben Flüssigkeit gleichzeitig Aethylschwefelsäure entsteht und zersetzt wird, hat, worauf H. Rose noch besonders aufmerksam machte, seinen Grund darin, dass durch den zufliessenden Alkohol nothwendig eine Abkühlung hervorgebracht wird, so dass die Aethylschwefelsäure an den kälteren Stellen entsteht, um dann an den heisseren zu zerfallen *). Nachdem dann Mitscherlich gezeigt hatte, dass der Process der Aetherbildung auch continuirlich ist wenn man statt Alkohol zufliessen zu lassen Alkoholdampf einleitet, wodurch in keiner Weise Temperaturerniedrigung hervorgebracht werden könne, wies L. Gmelin darauf hin, dass da, wo der Weingeist eintrete, derselbe im Ueberschuss einwirke und so durch eine Art von Massenwirkung die Bildung der Aethylschwefelsäure erleichtern könne.

Dass bei Temperaturen die niedriger sind als 126°, und namentlich bei einer so verdünnten Aethermischung, dass ihr Siedepunkt unter 127° liegt, statt des Aethers nur Alkohol abdestillirt, wurde dadurch erklärt, dass man annahm, in der verdünnteren Flüssigkeit finde der freiwerdende Aether hinlänglich viel Wasser vor, um sich im Entstehungsmoment (Statu nascenti) mit ihm zu Alkohol zu verbinden. In der concentrirteren Flüssigkeit fände er das dazu nöthige Wasser nicht vor, insofern er an den Stellen, wo er frei werde, mit concentrirter Schwefelsäure in Berührung sei, während an andern Stellen Wasser frei werde, mit welchem sich der Aether jetzt, weil nicht mehr im Status nascens, nicht mehr verbinden könne. In neuerer Zeit ist gegen diese Theorie der Aetherbildung noch eingewendet worden **), dass die Aethylschwefelsäure weder für sich noch mit Wasser auf 140° erhitzt Aether gebe; beim Erhitzen mit Wasser entstehe Alkohol und nur beim Erhitzen von Aethylschwefelsäure mit Alkohol werde Aether gebildet. (Es muss beigefügt werden, dass diese Versuche in keiner Weise Beweiskraft besitzen; denn wenn beim Erhitzen von Aethylschwefelsäure mit Wasser Alkohol und beim Erhitzen mit Alkohol Aether entsteht, so muss auch beim Erhitzen mit wenig Wasser Aether gebildet werden, indem erst Alkohol entsteht, der dann seinerseits auf Aethylschwefelsäure einwirkt. In der That erhielten auch Sertürner und Hennel beim Erhitzen der concentrirten Säure Aether.)

Da die Theorie der Aetherbildung einer der Grundpfeiler der jetzigen theoretischen Ansichten ist, so ist es geeignet, die Gründe etwas näher zu erörtern, welche zu Gunsten der von Williamson gegebenen Erklärung sprechen. 654.

Nach der älteren Ansicht und nach der von Liebig gegebenen Theorie der

*) Vgl. auch: Ann. Chem. XC. 50.

**) Vgl. Jahresber. 1850. 456 und 458 (Graham, Lhermite, Buignet, Personne).

Aetherbildung ist der Aether = C_4H_5O, d. h. er ist Alkohol, von welchem sich Wasser (HO) abgelöst hat; nach Williamson's Ansicht ist der Aether Alkohol, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Aethyl ersetzt worden ist. Beide Ansichten unterscheiden sich wesentlich dadurch, dass die erste im Aether einmal das Radical Aethyl annimmt; während nach der zweiten das Molecül des Aethers zweimal das Radical Aethyl enthält. Man hat:

$$\text{Aether} = C_4H_5.O \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} C_4H_5.O \\ C_4H_5.O \end{matrix} \quad = \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$$

Es ist einleuchtend, dass die erste dieser drei Formeln nur dann möglich ist, wenn man dem Sauerstoff = O das Atomgewicht 8 beilegt; wenn man dagegen durch Betrachtung der sämmtlichen Sauerstoffverbindungen zu der Ansicht gekommen ist, dass der Sauerstoff ein zweiatomiges Element ist, d. h. dass Θ = 2O = 16 die geringste und untheilbare Menge von Sauerstoff ist (§§. 163 ff.), so ist diese Formel an sich unmöglich und man muss den Aether durch eine doppelt so grosse Formel ausdrücken.

Zu Gunsten dieser grösseren Molecularformel spricht auch die Dampfdichte des Aethers. Wäre das Molecül Aether = C_4H_5O, so wäre der Dampf einvolumig (vgl. §§. 418 ff.), der Aether würde eine Ausnahme vom Volumgesetz (§§. 396 ff.) bilden; ist das Molecül Aether dagegen $\left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$ $\left(\text{oder } \begin{matrix} C_4H_5.O \\ C_4H_5.O \end{matrix}\right)$, so ist der Dampf, wie die bei weitem grösste Anzahl von Dämpfen zweivolumig.

Man weiss, dass im Allgemeinen die Aethylätherart einer einbasischen Säure um 44° niedriger siedet als das betreffende Säurehydrat (vgl. §§. 476 ff.). Z. B.:

Essigsäure.	Essigäther.
$\left.\begin{matrix} \Theta_2H_3\Theta \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ Siedepunkt = 118°;	$\left.\begin{matrix} \Theta_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$ Siedepunkt = 74°

Vergleicht man die Siedepunkte des Alkohols und des Aethers:

Alkohol.	Aether.
$\left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$ Siedepunkt = 78°;	$\left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$ Siedepunkt = 34°

so findet man dieselbe Differenz von 44°. Man muss demnach annehmen, dass der Aether zum Alkohol in derselben Beziehung steht, wie der Essigäther zur Essigsäure, d. h. dass er Alkohol ist, in welchem 1 At. H durch das Radical Aethyl ersetzt ist *) (gewissermassen die Aethylätherart des Alkohols).

In der That ist auch die Bildung des gewöhnlichen Aethers der Bildung dieser Aetherarten völlig analog. Man hat z. B.:

Aethyljodid. Essigsaures Kali. Essigäther.

$$J\,\Theta_2H_5 \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2H_3\Theta \\ K \end{matrix}\right\} \Theta \quad = \quad KJ \; + \; \left.\begin{matrix} \Theta_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$$

Aethyljodid. Alkoholkalium. Aether.

$$J\,\Theta_2H_5 \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ K \end{matrix}\right\} \Theta \quad = \quad KJ \; + \; \left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$$

*) Will, Ann. Chem. Pharm. XCI. 273. Kopp, Ann. Chem. Pharm. XCVI. 14.

Besonders beweisend sind die von Williamson *) zur Begründung seiner Ansicht angestellten Versuche. Lässt man nämlich Jodäthyl auf Kaliummethylat oder lässt man Jodmethyl auf Kaliumäthylat einwirken, so entsteht in beiden Fällen neben Jodkalium ein Aether, welcher gleichzeitig die beiden Alkoholradicale enthält, der Aethylmethyläther. 655.

Aethyljodid.	Kaliummethylat.		Aethylmethyläther.

$$J.\Theta_2H_5 \quad \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = KJ + \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Methyljodid.	Kaliumäthylat.		Aethylmethyläther.

$$J.\Theta H_3 \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = KJ + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$$

Da nun der gewöhnliche Aether durch eine vollständig analoge Reaction entsteht (siehe oben), so muss man annehmen, dass er auch analog zusammengesetzt ist, das heisst, dass er zwei Radicale enthält, die nur in diesem Falle gleichartig sind, während sie bei den zwei zuletzt erwähnten Reactionen verschieden sind.

Wollte man annehmen, der gewöhnliche Aether sei: C_4H_5O und das Product der ersten der folgenden drei Reactionen:

$$C_4H_5J + \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\ KO\end{matrix}\right\} = KJ + \frac{C_4H_5O}{C_4H_5O}$$

$$C_2H_3J + \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\ KO\end{matrix}\right\} = KJ + \left.\begin{matrix}C_4H_5O\\ C_2H_3O\end{matrix}\right\}$$

$$C_4H_5J + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ KO\end{matrix}\right\} = KJ + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\ C_4H_5O\end{matrix}\right\}$$

seien zwei Molecüle Aether, so wäre nicht einzusehen, warum in den beiden andern nicht ein Gemenge von zwei Aethern entsteht (Methyläther und Aethyläther), sondern vielmehr eine Verbindung beider, d. h. ein gemischter Aether oder Doppeläther (der Aethylmethyläther). Da aber in den beiden letzten Reactionen ein Doppeläther entsteht, der die beiden Alkoholradicale enthält, so muss man annehmen, dass auch bei der ersten ein einziges Molecül gebildet wird, welches die beiden Alkoholradicale (2 Aethyl) enthält.

Abgesehen von dieser Analogie der Bildungsweise der einfachen Aether und der Doppeläther, spricht schon die Existenz der Doppeläther und ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der einfachen Aether und der Doppeläther für die Ansicht, dass alle Aether zwei Alkoholradicale enthalten, die für die einfachen Aether gleichzeitig, für die Doppeläther verschieden sind. Man hat eine fortlaufende Reihe von Aethern: 656.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXVII. 37.

			Siedepunkt.
Methyläther	$\Theta_2 H_6 \Theta$	$= \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	-21^0
Methyläthyläther	$\Theta_3 H_8 \Theta$	$= \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	$+11^0$
Aethyläther	$\Theta_4 H_{10} \Theta$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5\\ \Theta_2 H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	34^0
Methylamyläther	$\Theta_6 H_{14} \Theta$	$= \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta_5 H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	92^0
Aethylbutyläther	$\Theta_6 H_{14} \Theta$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5\\ \Theta_4 H_9\end{matrix}\right\}\Theta$	80^0 ?
Aethylamyläther	$\Theta_7 H_{16} \Theta$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2 H_5\\ \Theta_5 H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	112^0
Butyläther	$\Theta_8 H_{18} \Theta$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_4 H_9\\ \Theta_4 H_9\end{matrix}\right\}\Theta$	104^0
Amyläther	$\Theta_{10} H_{22} \Theta$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_5 H_{11}\\ \Theta_5 H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	176^0

Die Doppeläther sind intermediär zwischen den einfachen Aethern (vgl. §. 175), alle Aether entsprechen 2 Vol. Dampf, die Siedepunkte wachsen für $n\Theta H_2$ um annähernd 26^0.

Will man dagegen die einfachen Aether mit der halben Formel darstellen, so hat man zwei parallel laufende Reihen.

Einfache Aether.		Siedepunkte.		Doppeläther.		Siedepunkte.
Methyläther	$C_2 H_3 O$	-21^0	;	Methyläthyläther	$\left.\begin{matrix}C_2 H_3 O\\ C_4 H_5 O\end{matrix}\right\}$	$+11^0$
Aethyläther	$C_4 H_5 O$	$+34^0$	;	Methylamyläther	$\left.\begin{matrix}C_2 H_3 O\\ C_{10} H_{11} O\end{matrix}\right\}$	92^0
Butyläther	$C_8 H_9 O$	104^0	;	Aethylbutyläther	$\left.\begin{matrix}C_4 H_5 O\\ C_8 H_9 O\end{matrix}\right\}$	80^0 ?
Amyläther	$C_{10} H_{11} O$	176^0	;	Aethylamyläther	$\left.\begin{matrix}C_4 H_5 O\\ C_{10} H_{11} O\end{matrix}\right\}$	112^0

Die einfachen Aether enthalten 1 O, die Doppeläther 2 O; die ersteren entsprechen 1 Vol. Dampf, die letzteren 2; für die ersteren wäre die Siedepunktsdifferenz für $n\Theta H_2$ doppelt so gross wie für die letzteren.

657. Besonders beweisend ist noch ein quantitativer Versuch von **Berthelot** *). Erhitzt man nämlich Aethylbromid mit weingeistiger Kalilösung, so entsteht Bromkalium und Aether. Wäre dieser $= C_4 H_5 O$, so könnte der Weingeist offenbar nur

*) Ann. Chem. Pharm. XCII. 351.

als Lösungsmittel wirken, die Zersetzung würde nach der Gleichung erfolgen müssen:

$$C_4H_5Br + KO = C_4H_5O + KBr$$

Darnach entstünde aus 1 Mol. Aethylbromid, 1 Mol. Aether; die von Berthelot angewandten 22 Grm. hätten also 7,5 Grm. Aether geben müssen. Statt dessen erhielt Berthelot 12 Grm. Aether, was bei den durch die Art des Versuchs nothwendigem Verluste hinlänglich beweist, dass der Alkohol zur Bildung des Aethers mitgewirkt hat und dass dieser $\left.\begin{matrix}C_4H_5O\\C_4H_5O\end{matrix}\right\} = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ ist, nach welcher Formel 15 Grm. Aether hätten erhalten werden müssen.

Dass die Bildung des Aethers durch Schwefelsäure so verlauft wie oben 658.
(§. 652) angegeben wurde, — d. h. dass zunächst Aethylschwefelsäure entsteht, die dann mit einem zweiten Molecül Alkohol von neuem doppelte Zersetzung zeigt u. s. w. — ist von Williamson *) durch den folgenden Versuch festgestellt worden. Lässt man zu Amylschwefelsäure oder auch zu dem erhitzten Gemisch von Amylalkohol und Schwefelsäure gewöhnlichen Alkohol (Aethylalkohol) zufliessen, gerade so wie dies bei der Darstellung des gewöhnlichen Aethers geschieht, so entsteht ein Doppeläther (der Amyläthyläther) und der Rückstand enthält, wenn man die Destillation so weit fortsetzt, dass nur noch Aethyläther überdestillirt, keine Amylschwefelsäure mehr, sondern nur Aethylschwefelsäure. Man hat:

Amylalkohol. Amylschwefelsäure.

1) $$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$$

Alkohol. Amylschwefelsäure. Amyläthyläther.

2) $$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}S\Theta_4 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$$

Alkohol. Aethylschwefelsäure.

3) $$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4 = \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$$

Andere Bildungsweisen des Aethers. Wie oben erwähnt 659.
entsteht der Aether durch eine grosse Anzahl von Reactionen (§. 652); alle diese Reactionen können in derselben Weise erklärt werden, wie die beiden dort näher besprochenen Bildungsweisen.

Im folgenden sind die wichtigsten dieser Bildungen zusammengestellt:

1) Aethyljodid wirkt unter starker Wärmeentwicklung auf trockenes Silberoxyd ein, es entsteht Jodsilber und Aether:

Aethyljodid. Silberoxyd. Aether.

$$\begin{matrix}J\,\Theta_2H_5 \quad Ag\\J\,\Theta_2H_5 \quad Ag\end{matrix}\Big\}\Theta = 2AgJ + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXI. 73. — Jahresber. 1851. 511.

Methyljodid wirkt ebenso, es entsteht Methyläther. Wendet man ein Gemenge von Aethyljodid und Methyljodid an, so erhält man Aethylmethyläther (Wurtz) *).

2) Durch Erhitzen von Aethyljodid oder Bromid mit Alkohol auf 200° entsteht Aether (Reynoso).

Aethylbromid.	Alkohol.		Bromwasserstoff.		Aether.
$Br.\,\boxed{\Theta_2H_5}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \boxed{H}\end{matrix}\right\}\Theta$	=	HBr.	+	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$

3) Erhitzt man Aethyljodid oder Bromid mit Wasser auf 150°—200°, so entsteht Aether (Frankland, Reynoso). Dabei wird zuerst Alkohol gebildet nach der Gleichung:

Aethylbromid.	Wasser.				Alkohol.
$Br.\,\boxed{\Theta_2H_5}$	$\left.\begin{matrix}\boxed{H}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	=	HBr	+	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

die Bildung des Aethers erfolgt dann nach 2).

4) Erhitzt man Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff oder Jodwasserstoff mit Alkohol auf 200° — 240°, so wird Aether gebildet, indem zuerst Aethylchlorid, Bromid oder Jodid entstehen, die dann nach 2) auf Alkohol einwirken (Reynoso) **).

5) Wie diese Wasserstoffsäuren, so liefern auch viele Metallchloride (oder Bromide) wenn man sie mit Alkohol destillirt oder zweckmässiger in zugeschmolzenen Röhren erhitzt Aether. Z. B.: Chlorzink (Masson); Zinnchlorid (Kuhlmann); Chlormangan, Chlorkobalt, Chlornickel, Chlorkadmium, Eisenchlorür, Quecksilberchlorid etc. (Reynoso). Selbst Chlorcalcium und Chlorstrontium geben, wenn man sie mit Alkohol auf 300° erhitzt, Aether (Berthelot) ***).

6) Auch viele Schwefelsäuresalze geben, wenn man sie mit Alkohol auf 200° — 240° erhitzt Aether. Z. B. die schwefelsauren Salze von: Magnesia, Manganoxydul, Eisenoxydul, Zinkoxyd, Cadmiumoxyd, Kobaltoxydul und Uranoxyd; ferner: Schwefelsaure Thonerde, Alaun, Ammoniakalaun, Eisenalaun, Chromalaun etc. (Reynoso).

7) Auch Phosphorsäure und Arsensäure führen den Alkohol in Aether; über; ihre Wirkung ist der der Schwefelsäure völlig analog (Boullay).

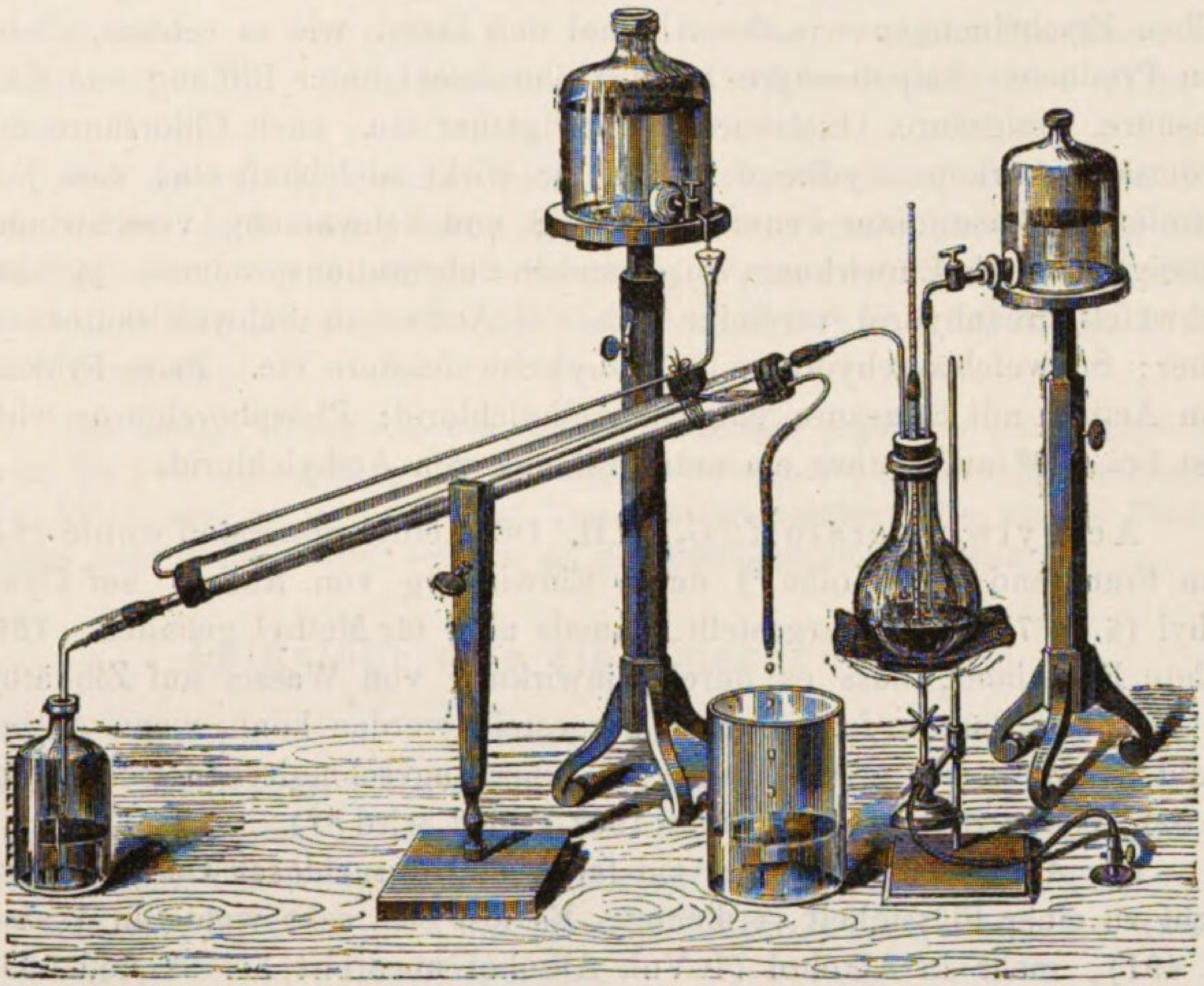
660. Darstellung des Aethers. Zur Darstellung des Aethers verfährt man gewöhnlich nach der von Boullay angegebenen Methode der continuirlichen Aetherbereitung. Man erhitzt ein Gemisch von 9 Th. englischer Schwefelsäure und 5 Th. Alkohol (von 90°) [etwa gleiche Volume] in einem geeigneten Destillirapparat — im Grossen in einer Blase mit gut gekühlter Vorlage — sobald ein in die Flüssigkeit eintau-

*) Jahresber. 1856. 536.

**) ibid. 1857. 564. — Ann. Chem. Pharm. CI. 100.

***) ibid. 1852. 544. — Ann. Chem. Pharm. LXXXIII. 104.

chendes Thermometer 140⁰ zeigt, lässt man durch ein unter dem Flüssigkeitsniveau ausmündendes Rohr fortwährend Alkohol zufliessen, so dass das Niveau der Flüssigkeit stets dasselbe bleibt und die Temperatur des erhitzten Gemisches zwischen 140⁰—145⁰ schwankt.



Das Destillat trennt sich bei gut geleiteter Operation in zwei Schichten, es wird zur Entfernung der schwefligen Säure mit Kalkmilch oder Kalilauge geschüttelt und im Wasserbad rectificirt. Zur weiteren Reinigung, namentlich zur Entfernung des Alkohols, wird noch wiederholt mit Wasser gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt.

Eigenschaften. Der Aether ist eine farblose, leicht bewegliche 661.
Flüssigkeit, von eigenthümlichem (ätherartigem) Geruch und brennendem Geschmack. Er ist leichter als Wasser (spec. Gew. = 0,736) und mit demselben nur wenig mischbar. 9 Th. Wasser lösen 1 Th. Aether, 36 Th. Aether lösen 1 Th. Wasser. Er mischt sich mit Alkohol und Holzgeist in allen Verhältnissen. Er brennt mit leuchtender Flamme.

Der Aether siedet bei 34,5⁰ und verdunstet daher rasch und unter starker Kälteerzeugung. Sein Dampf ist sehr schwer, spec. Gew. = 2,586 (Gay-Lussac) und fliesst daher noch leichter als Kohlensäure an den Wänden der Gefässe und am Boden hin. Da der Dampf, wie der flüssige Aether, sehr brennbar und sehr leicht entzündlich ist und sogar mit Luft ein explodirendes Gemenge bildet, so ist bei Handhabung namentlich grösserer Mengen besondere Vorsicht nöthig.

Der Aether löst in geringer Menge Schwefel und Phosphor; er löst Brom, Jod, Goldchlorid, Platinchlorid, Eisenchlorid, Quecksilberchlorid etc., ferner sehr viele organische Stoffe: Oele, Fette, Harze u. s. w.

Der Aether oxydirt sich leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft. In Berührung mit Platinschwamm oder feinem Platindraht zeigt er dieselben Erscheinungen wie der Alkohol und liefert, wie es scheint, dieselben Producte. Salpetersäure oxydirt ihn leicht unter Bildung von Kohlensäure, Essigsäure, Oxalsäure, Salpetrigäther etc., auch Chlorsäure und Bromsäure wirken oxydirend. — Chlor wirkt so lebhaft ein, dass jede zutretende Blase unter Feuererscheinung und Schwärzung verschwindet. Mässigt man die Einwirkung, so entstehen Substitutionsproducte (§§. 686). Schwefelsäureanhydrid vereinigt sich mit Aether zu Schwefelsäureäthyläther; Schwefelsäurehydrat gibt Aethylschwefelsäure etc. Beim Erhitzen von Aether mit Salzsäure entsteht Aethylchlorid; Phosphorchlorür wirkt erst bei 180⁰ auf Aether ein unter Bildung von Aethylchlorid.

662. Aethylwasserstoff: $\Theta_2H_5.H$. Der Aethylwasserstoff wurde 1848 von Frankland und Kolbe *) durch Einwirkung von Kalium auf Cyanäthyl (§. 667) zuerst dargestellt, damals aber für Methyl gehalten. 1850 zeigte Frankland, dass es durch Einwirkung von Wasser auf Zinkäthyl entsteht und dass es folglich auch dargestellt werden kann, wenn Aethyljodid mit Zink und etwas Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre (vgl. §. 627) einige Stunden lang über 150⁰ erhitzt wird **).

Der Aethylwasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, bis jetzt nicht zu einer Flüssigkeit verdichtet. Es löst sich sehr wenig in Wasser (§. 491), mehr in Alkohol (1 Vol. Alkohol absorbirt bei 9⁰ und 665,5 M. m. 1,22 Vol. Gas). Es brennt mit bläulicher nicht leuchtender Flamme.

Chlor wirkt auf Aethylwasserstoff ein und erzeugt wie es scheint Substitutionsproducte. Bei Einwirkung gleicher Volume im zerstreuten Tageslicht entsteht ein Gas: Θ_2H_5Cl, welches von Aethylchlorid (§. 664) verschieden zu sein scheint, indem es bei —18⁰ noch gasförmig und in Wasser weit löslicher ist als Aethylchlorid. — 2 Vol. Chlor mit 1 Vol. Aethylwasserstoff geben ein flüssiges Product, wahrscheinlich $\Theta_2H_4Cl_2$.

662. Aethyl: $\Theta_2H_5.\Theta_2H_5$. Von Frankland 1849 entdeckt. Löwig hatte schon früher versucht, das Aethyl durch Einwirkung von Kalium auf Aethylchlorid und Aethylbromid darzustellen. Pogg. Ann. XLV. 346. Man erhält es, indem man Jodäthyl mit metallischem Zink in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150⁰ erhitzt. Es entsteht dabei zunächst Zinkäthyl, welches dann von Jodäthyl weiter angegriffen wird (vgl. Zinkäthyl). Nach beendigter Reaction enthält die Röhre eine leicht bewegliche Flüssigkeit (durch Druck verdichtetes Aethyl). Beim Oeffnen entweicht zuerst

*) Ann. Chem. Pharm. LXV. 269.
**) ibid. LXXI. 203.

Aethylwasserstoff und Aethylen, später, wenn die Gasentwicklung ruhiger geworden ist, reines Aethyl *).

Das Aethyl entsteht auch durch Einwirkung von Quecksilber auf Jodäthyl im Sonnenlicht **). Wenn man in mit Quecksilber gefüllte und umgestürzte Ballons einige Tropfen Jodäthyl bringt, und sie dem Sonnenlicht aussetzt, so entwickelt sich rasch ein Gas, welches Frankland aus Aethyl: 67,76 %, Aethylwasserstoff: 17,90 % und Aethylen: 14,34 % bestehend fand.

Das Aethyl ist ein farbloses, schwach ätherartig riechendes Gas, welches bei + 3° unter einem Druck von $2^1/_2$ Atmosphären flüssig wird und bei etwa — 23° siedet. Es ist in Wasser wenig löslich (§. 491), leicht löslich in Alkohol (1 Vol. absorbirt bei 14° und 745 M. m. Druck 18 Volumina).

Das Aethyl verhält sich den meisten Reagentien gegenüber völlig indifferent. Es ist bis jetzt nicht gelungen, eine andere Aethylverbindung aus ihm darzustellen. Von Chlor wird es im zerstreuten Tageslicht angegriffen; das flüssige Product scheint nicht Aethylchlorid, sondern ein Substitutionsproduct zu sein.

Aethylderivate einbasischer Säuren.

Aethylchlorid. Chloräthyl. Salzsäureäther: $\Theta_2H_5.Cl$. Es entsteht bei Einwirkung von Salzsäure auf Alkohol oder Aether, ferner wenn 664.
die Chlorverbindungen des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur auf Alkohol oder bei erhöhter Temperatur auf Aether einwirken. Auch beim Erhitzen von Alkohol mit Chlorschwefel, Chlorantimon, Chlorzinn, Chlorzink etc. wird Aethylchlorid gebildet.

Zur Darstellung sättigt man entweder Alkohol mit Salzsäuregas, lässt es einige Zeit stehen und destillirt dann, oder man erhitzt ein Gemenge von Alkohol (5 Th.) und Schwefelsäure (5 Th.) mit Kochsalz (12 Th.). Die entweichenden Dämpfe werden mit Wasser von 20° gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und in stark abgekühlter Vorlage verdichtet.

Das Aethylchlorid ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit von ätherartig durchdringendem Geruch. Es siedet bei + 11°, löst sich wenig in Wasser, in allen Verhältnissen in Alkohol und Aether. Es brennt, wie die meisten organischen Chlorverbindungen, mit grüngefärbter Flamme.

Das Aethylchlorid zeigt mit anderen Substanzen leicht doppelte Zersetzung, in alkoholischer Lösung häufig bei gewöhnlicher Temperatur, in vielen Fällen nur beim Erhitzen. Dabei entsteht Chlorwasserstoffsäure oder Chlormetall, während das Radical Aethyl an die Stelle des Wasserstoffs oder Metalls tritt. Das Aethylchlorid kann desshalb zur Darstellung vieler anderer Aethylverbindungen verwendet werden.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXI. 174.
**) ibid. LXXVII. 221.

Leitet man Aethylchlorid durch eine glühende Röhre, oder zweckmässiger über erhitzten Natronkalk, so zerfällt es zu Salzsäure und Aethylen:

$$\underset{\text{Aethylchlorid.}}{\Theta_2H_5 . Cl} \qquad \underset{\text{Aethylen.}}{\Theta_2H_4} + HCl.$$

Chlor wirkt im zerstreuten Lichte langsam, im Sonnenlichte rasch ein und bildet Substitutionsproducte (§. 690).

665. Aethylbromid. Bromäthyl: $\Theta_2H_5.Br.$ — (Serullas 1827.) Man bereitet es durch gleichzeitige Einwirkung von Brom und Phosphor auf Alkohol.

40 Th. Brom und 3,2 Th. Phosphor werden in kleinen Mengen in abgekühlten Alkohol (32 Th.) eingetragen, direct destillirt, das Product mit Wasser gefällt, mit Wasser und etwas Kali oder Soda gewaschen, über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt (Reynoso).

Das Aethylbromid ist eine farblose, ätherartig riechende Flüssigkeit, die bei 40,7⁰ siedet. Es verhält sich im Allgemeinen wie Aethylchlorid, zeigt aber noch leichter doppelte Zersetzung.

666. Aethyljodid. Jodäthyl: $\Theta_2H_5.J.$ (Gay-Lussac 1815.) Es wird, wie das Bromid, durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Phosphor auch Alkohol erhalten.

Man trägt entweder das Jod und den Phosphor portionenweise in den Alkohol ein (Frankland empfiehlt: 7 Th. Phosphor, 23 Th. Jod, 35 Th. Alkohol; Reynoso: 16 Th. Phosphor, 30 Th. Alkohol, 60 Th. Jod). Oder man übergiesst 10 Th. Jod mit 10 Th. Alkohol, und trägt unter Abkühlen 1 Th. Phosphor allmählig ein (Lautmann). Oder man operirt in 2 Kolben, indem man in dem einen Jod in Alkohol löst und die klare abgegossene Lösung im anderen Kolben auf Phosphor einwirken lässt. Die Wirkung des Phosphors muss das erstemal durch Erwärmen eingeleitet werden; sobald die Flüssigkeit entfärbt ist, giesst man in den andern Kolben und löst von neuem Jod; man giesst dann wieder in den den Phosphor enthaltenden Kolben und unterstützt die Wirkung, die jetzt ohne weitere Erhitzung erfolgt durch Umschütteln. Man kann endlich den Phosphor mit Alkohol übergiessen und das Jod vermittelst eines leinenen Tuches an der Oberfläche der Flüssigkeit aufhängen. Man destillirt dann, fällt das Destillat mit Wasser, setzt dem ausgefüllten Aethyljodid zur Entfernung von freiem Phosphor etwas Jod zu, bis es selbst bei längerem Stehen gefärbt bleibt, entzieht das überschüssige Jod durch Schütteln mit Quecksilber, beigemengte Säuren mit Bleioxyd, entwässert über Chlorcalcium und rectificirt.

Das Aethyljodid ist frisch bereitet farblos, es riecht eigenthümlich ätherartig, etwas an Knoblauch erinnernd. Siedepunkt 72,2⁰ (Frankland). Spec. Gew. 1,946 bei 16⁰. — Es ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol mischbar. Es zeigt noch leichter doppelte Zersetzung als das Aethylbromid und bildet z. B. beim Erhitzen mit Wasser auf 150⁰ Jodwasserstoffsäure und Aether. Es bräunt sich bei längerem Stehen, besonders rasch bei Einwirkung des Lichtes unter Freiwerden von Jod.

Aethylfluorür soll nach Reinsch durch Einwirkung von Flusssäure auf Alkohol entstehen. Es ist noch nicht näher untersucht.

Aethylcyanid. Cyanäthyl. Propionitril: $\Theta_3H_5N = \Theta_2H_5.\Theta N$ 667.
(Pelouze 1834). Destillirt man äthylschwefelsaures Kali ($1^1/_2$ — 2 Th.) mit Cyankalium (1 Th.), oder erhitzt man längere Zeit Jodäthyl (2 Th.) mit Cyankalium (1 Th.) unter Zusatz von Alkohol und destillirt dann (Williamson), so erhält man Aethylcyanid als bei 88° siedende Flüssigkeit. Nach diesen Bildungsweisen erscheint dieser Körper als Cyanverbindung des Radicals Aethyl. Nach seinen Zersetzungen, namentlich insofern er beim Behandeln mit Kalilauge Propionsäure und Ammoniak gibt:

Aethylcyanid. Propionsäure.

$$\Theta_2H_5.\Theta N + 2H_2\Theta = \Theta_3H_6\Theta_2 + NH_3$$

kann er betrachtet werden als ein Rest des propionsauren Ammoniaks, als Propionitril. Man erhält in der That dieselbe Substanz, wenn man propionsaures Ammoniak oder Propionamid mit Phosphorsäureanhydrid erhitzt.

Das Cyanäthyl wird später als dem Ammoniaktypus zugehörige Verbindung des Radicals: Θ_3H_5 näher beschrieben, hier muss nur erwähnt werden, dass bei Einwirkung von Kalium auf wasserhaltiges Cyanäthyl (neben Kyanäthin) Cyankalium und Aethylwasserstoff erzeugt wird. (Kolbe und Frankland) *) vgl. §. 662.

Aethylcyanid. Aethylwasserstoff.

$$\Theta_2H_5.\Theta N + H_2\Theta + K_2 = \Theta_2H_5.H + \Theta N.K + KH\Theta$$

Aethylnitrit, Salpetrigäther, Salpeteräther: $\Theta_2H_5.N\Theta_2$. (Kunkel 668.
1681; Dumas und Boullay). Wie oben erwähnt (§. 647) wirkt Salpetersäure auf Alkohol sehr heftig ein; während ein Theil des Alkohols oxydirt wird, gibt ein anderer mit der aus der Salpetersäure entstehenden salpetrigen Säure Salpetrigsäureäther.

Destillirt man ein Gemenge von Alkohol und Salpetersäure (gleiche Theile Alhohol von 35° und Salpetersäure von 32°, Thenard), indem man bis zum Eintreten der Reaction erwärmt und dann das Feuer entfernt, so verdichtet sich in den als Vorlage dienenden Woulff'schen Flaschen, die zur Hälfte mit Salzwasser gefüllt sind, eine leichtere Flüssigkeitsschicht, die man für sich rectificirt und dann noch über etwas gebrannten Kalk stellt. Berzelius empfiehlt nach Black's Vorschrift Alkohol (9 Th.), Wasser (4 Th.) und rauchende Salpetersäure (8 Th.) in einem Glascylinder zu schichten, 2—3 Tage stehen zu lassen und die obere Schicht durch Destillation zu reinigen.

Zweckmässiger ist es, nach Liebig, die aus Stärkemehl und Salpetersäure entwickelte salpetrige Säure durch verdünnten und abgekühlten Alkohol zu leiten

*) Ann. Chem. Pharm. LXV. 269.

und die entweichenden Dämpfe zu verdichten. Oder man destillirt direct (nach Grant) gleiche Volume Alkohol mit Salpetersäure, Stärkemehl oder auch Zucker, oder (nach E. Kopp) mit Kupferspänen.

Das Aethylnitrit ist eine gelbliche, nach Aepfeln riechende Flüssigkeit, die sich mit Alkohol in allen Verhältnissen mischt, in Wasser aber wenig löslich ist (48 Th. Wasser). Es siedet bei + 18°. Beim Aufbewahren zersetzt es sich, namentlich bei Gegenwart von Wasser, unter Freiwerden von Stickoxyd und häufig mit Zersprengen der Gefässe. Von Schwefelwasserstoff (oder Schwefelammonium) wird das Aethylnitrit reducirt nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Aethylnitrit.}}{\Theta_2H_5.N\Theta_2} + 3H_2S = \underset{\text{Alkohol.}}{\Theta_2H_6\Theta} + NH_3 + H_2\Theta + 3S.$$

Der Salpeteräther der Pharmacopöen, (Spiritus nitrico-aethereus oder nitri dulcis) ist eine Auflösung von Aethylnitrit in Alkohol oder auch das (durch Schütteln mit Potasche von freier Säure befreite) Product der Destillation eines Gemenges von Schwefelsäure mit viel Alkohol.

669. **Salpetersäure-Aethyläther:** $\left.\begin{matrix}\Theta_2\Theta_5\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta$ (Millon 1843). — Nach dem was eben über die Einwirkung der Salpetersäure auf Alkohol gesagt wurde, ist es klar, dass durch Destillation eines Gemenges beider Substanzen kein Aether der Salpetersäure erhalten wird; setzt man aber dem Gemisch etwas Harnstoff zu, der, wie die meisten Amide, alle etwa freiwerdende salpetrige Säure augenblicklich wegnimmt, so wird Salpetersäureäther erhalten.

Man destillirt, zweckmässig nicht mehr als 150 Grm., einer Mischung von 1 Vol. Salpetersäure und 2 Vol. Alkohol unter Zusatz einiger Gramme Harnstoff oder salpetersauren Harnstoff; fällt das Product mit Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und rectificirt.

Der Salpetersäureäthyläther siedet bei 86°, riecht angenehm ätherisch und schmeckt süss. Er brennt mit weisser Flamme; sein Dampf über den Siedepunkt erhitzt, explodirt beim Entzünden. Durch Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung auf 100° gibt er salpetersaures Aethylamin:

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \quad \underset{\text{Salpetersäureäther.}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta} = \underset{\text{Aethylamin.}}{N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.} + \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

von Schwefelammonium wird er leicht reducirt, nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Salpetersäureäther.}}{\Theta_2H_5(N\Theta_2)\Theta} + 5H_2S = \underset{\text{Mercaptan.}}{\Theta_2H_6S} + NH_3 + 3H_2\Theta + 2S_2$$

Ueberchlorsäureäthyläther: $\Theta_2H_5.Cl\Theta_4$. (Clarke, Hase u. Boyle 1841). Die einzige bekannte Aetherart einer Sauerstoffsäure des Chlors, wird durch Destillation von überchlorsaurem Baryt und äthylschwefelsaurem Baryt (in Mengen von höchstens 5 Gr.) erhalten, indem man die Temperatur nur über 170° steigen lässt. — Dieser Aether ist eine angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit. Er kann mit Wasser bis zum Sieden erhitzt werden. In reinem Zustande ist er leicht zersetzbar und explodirt beim Entzünden, Erhitzen, Reiben oder Stossen, bisweilen sogar ohne sichtbare Veranlassung.

Durch Destillation von Ueberchlorsäure mit Alkohol wird kein Ueberchlorsäureäther, sondern nur gewöhnlicher Aether erhalten.

Cyansäureäthyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta N\end{matrix}\right\}\Theta$. Von Wurtz 1848 *) entdeckt. 670.

Er entsteht, neben Cyanursäureäthyläther (§. 682), bei Destillation von cyansaurem Kali mit äthylschwefelsaurem Kali. Farblose Flüssigkeit, von stechendem Geruch, stark zu Thränen reizend, Siedepunkt 60°.

Der Cyansäureäthyläther verhält sich den meisten Reagentien gegenüber der Cyansäure völlig analog, mit dem Unterschied, dass das entstehende Product an der Stelle von Wasserstoff das Radical Aethyl enthält. Es gibt so ein Mittel eine grosse Anzahl äthylhaltiger Verbindungen darzustellen.

Alle diese Zersetzungen werden später ausführlicher besprochen werden (siehe: Amide der Kohlensäure). Wir stellen hier die wichtigsten zusammen, um die Analogie im Verhalten der Cyansäure und des Cyansäureäthers zu zeigen:

I. Cyansäure. — Harnstoff.

$$\Theta N.\Theta H + NH_3 = \Theta N_2\Theta H_4$$

Cyansäure-äthyläther. — Aethylharnstoff.

$$\Theta N.\Theta(\Theta_2H_5) + NH_3 = \Theta N_2\Theta H_3(\Theta_2H_5)$$

II. Cyansäure.

$$\Theta N.\Theta H + H_2\Theta = NH_3 + \Theta\Theta_2$$

Cyansäureäther. — Aethylamin.

$$\Theta N.\Theta(\Theta_2H_5) + H_2\Theta = NH_2(\Theta_2H_5) + \Theta\Theta_2$$

und da das entstehende Aethylamin sich (wie das Ammoniak Nr. I.) mit Cyansäureäther verbindet, so hat man ferner:

Cyansäureäther. — Aethylamin. — Diäthylharnstoff.

$$\Theta N\Theta(\Theta_2H_5) + NH_2(\Theta_2H_5) = \Theta N_2\Theta H_2(\Theta_2H_5)_2$$

III. Cyansäure. — Kohlens. Kali.

$$\Theta N\Theta H + 2KH\Theta = NH_3 + \Theta\Theta_3K_2$$

*) Ann. Chem. Pharm. LXXI. 327.

Cyansäureäther. Aethylamin.

$$\Theta N\Theta(\Theta_2H_5) + 2KH\Theta = NH_2(\Theta_2H_5) + \Theta\Theta_3K_2$$

Cyansäureäther. Alkoholnatrium. Triäthylamin.

$$\Theta N\Theta(\Theta_2H_5) + 2K(\Theta_2H_5)\Theta = N(\Theta_2H_5)_3 + \Theta\Theta_3Na_2$$

vgl. Stickstoffbasen der Alkoholradicale, §§. 709 ff. und ferner: Aethylacetamid, Aethyldiacetamid.

Der Cyansäureäthyläther verbindet sich direct mit Salzsäure zu einer bei 95⁰ siedenden Verbindung $\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + HCl$ *) die von Wasser rasch zersetzt wird zu Kohlensäure und salzsaurem Aethylamin.

672. **Sulfocyansäureäthyläther.** Sulfocyanäthyl: $\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S$; entsteht durch doppelte Zersetzung aus Sulfocyankalium und äthylschwefelsaurem Kali oder auch Aethylchlorid. Lauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 146⁰ siedet. Von starker Salpetersäure wird es zu äthylschwefliger Säure (§. 676) oxydirt. Kalilösung (namentlich alkoholische) und eine alkoholische Lösung von Schwefelkalium wirken zersetzend; man hat:

Sulfocyanäthyl. Kalihydrat. Aethylsulfid. Cyankalium. Cyansaures Kali.

$$2\,\Theta N.S(\Theta_2H_5) + 2KH\Theta = (\Theta_2H_5)_2S + \Theta N.K + \Theta N\Theta K + H_2\Theta$$

Sulfocyanäthyl. Kaliumsulfid. Aethylsulfid. Sulfocyankalium.

$$2\,\Theta N.S(\Theta_2H_5) + K_2S = (\Theta_2H_5)_2S + 2\Theta NSK.$$

Aethylderivate zweibasischer Säuren.

673. **Aethylsulfhydrat.** Aethylmercaptan. Mercaptan **), Schwefelalkohol: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}S$; von Zeise ***) 1833 entdeckt. Das Aethylmercaptan entsteht aus Kaliumsulfhydrat durch Austausch des Kaliums gegen Aethyl. Es entsteht auch durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Alkohol.

Man sättigt alkoholische Kalilösung mit Schwefelwasserstoff, leitet in das so erhaltene Kaliumsulfhydrat Aethylchlorid bis zur Sättigung und destillirt unter fortwährendem Einleiten von Aethylchlorid. Oder man destillirt eine wässrige Lösung von Kaliumsulfhydrat von 1,3 spec. Gew. mit dem gleichen Volum einer Lösung von äthylschwefelsaurem Kalk von demselben spec. Gew. (Liebig). Das Destillat wird mit Wasser gefällt, die aufschwimmende Schicht mit Chlorcalcium entwässert und rectificirt.

*) Habich u. Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CIX. 107.

**) Der Name Mercaptan ist dem Aethylsulfhydrat von Zeise gegeben worden, um die grosse Verwandtschaft dieses Körpers zu Quecksilber auszudrücken (Mercurio aptum).

***) Ann. Chem. Pharm. XI. 1.

Das Aethylsulfhydrat ist eine farblose Flüssigkeit von ausnehmend unangenehmen zwiebelartigem Geruch. Spec. Gew.: 0,835; Siedep.: 36⁰. — Es brennt mit blauer Flamme und erstarrt durch die bei raschem Verdunsten (an einem Glasstab z. B.) erzeugte Kälte zu einer weissen blättrigen Masse.

Das Aethylmercaptan kann den typischen Wasserstoff gegen Metalle austauschen (vgl. §. 209), es erzeugt so salzartige Verbindungen: die Mercaptide. Die Kalium- und Natriumverbindung werden durch Auflösen des Metalls in Mercaptan erhalten. Viele Metallsalze, namentlich Bleizucker und Quecksilberchlorid, geben mit alkoholischer Lösung von Mercaptan Niederschläge. Die, für das Mercaptan charakteristische, Quecksilberverbindung wird auch durch Auflösen von Quecksilberoxyd in alkoholischer Mercaptanlösung und Erkalten oder Verdunsten der Flüssigkeit in weissen glänzenden Krystallen erhalten, sie schmilzt bei 85⁰. Die Zinkverbindung ist von Frankland durch directe Vereinigung von Schwefel mit Zinkäthyl erhalten worden.

Von Salpetersäure wird das Mercaptan zu äthylschwefliger Säure oxydirt.

Aethylsulfid. Schwefeläthyl: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S$. (Döbereiner, Regnault.) 674.
Wird erhalten, indem man in alkoholische Lösung von Kaliumsulfid (alkoholische Kalilösung, die zur Hälfte mit Schwefelwasserstoff gesättigt ist) Aethylchlorid einleitet und bei fortwährendem Durchleiten von Aethylchlorid destillirt. Es ist eine farblose, unangenehm knoblauchartig riechende Flüssigkeit, die bei 91⁰ siedet.

Das Aethylsulfid gibt mit einigen Metallchloriden krystallisirbare Verbindungen. Man erhält sie durch Fällen der wässrigen oder besser alkoholischen Lösungen. Z. B.: Aethylsulfid-Quecksilberchlorid: $(\Theta_2H_5)_2S + HgS$; Aethylsulfid-Platinchlorid: $(\Theta_2H_5)_2S + PtCl_2$.

Salpetersäure oxydirt das Aethylsulfid unter Bildung von äthylschwefliger Säure. Chlor wirkt substituirend (vgl. §. 686), die Einwirkung ist so heftig, dass sich das Aethylsulfid beim Eintropfen in eine Chloratmosphäre entflammt.

Aethylbisulfid. (Zweifach Schwefelmethyl. Thialöl.): $(\Theta_2H_5)_2S_2$ (Zeise 1834), entsteht bei Destillation von mehrfach Schwefelkalium mit äthylschwefelsaurem Kali. Es siedet bei 151⁰. Gleichzeitig entsteht eine höher siedende und schwefelreichere Flüssigkeit, wahrscheinlich Aethyltrisulfid $= (\Theta_2H_5)_2S_3$. — Durch Oxydation mit Salpetersäure gibt das Aethylbisulfid äthylschweflige Säure.

Selenverbindungen des Aethyls. — Das Selenmercaptan: 675.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}Se$ ist von Siemens *) erhalten worden, es ist dem Mercaptan sehr ähnlich.

*) Ann. Chem. Pharm. LXI. 360.

Das Selenäthyl: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}Se$ haben Löwig und Joy *) untersucht; es weicht von dem analog zusammengesetzten Aethylsulfid in seinen Eigenschaften in bemerkenswerther Weise ab, insofern es, ähnlich wie ein Metall, sich mit Sauerstoff, Chlor etc. zu verbinden vermag.

Telluräthyl: $(\Theta_2H_5)_2Te$. Von Wöhler **) durch Destillation von Tellurkalium mit äthylschwefelsaurem Kali erhalten, zeigt diese basischen Eigenschaften in noch hervortretenderem Maasse. (Beide Verbindungen werden später beschrieben werden.)

676. Aethyläther der schwefligen Säure. Die schweflige Säure bildet zwei Aether und ausserdem ein Aetherchlorid (vgl. §. 353).

Aethylschweflige Säure.	Schwefligsäure-äthyläther.	Aethylsulfuryl-chlorid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	$\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}.Cl\end{matrix}$

Aethylschweflige Säure. (Aethyldithionsäure.) Entsteht durch Oxydation von Aethylsulfhydrat ***), Aethylbisulfid und Sulfocyanäthyl mit Salpetersäure. Zur Reinigung stellt man das aus Wasser und Alkohol leicht krystallisirbare Bleisalz dar und zersetzt mit Schwefelwasserstoff. Beim Eindampfen im Wasserbad erhält man einen Syrup, der bei längerem Stehen krystallisirt. Die Säure ist sehr zerfliesslich und auch in Alkohol löslich. Die Salze sind löslich und meist krystallisirbar; bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid geben sie Aethylsulfurylchlorid.

Schwefligsäure-Aethyläther. Von Elelmen und Bouquet 1845 durch Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Alkohol erhalten. Es entsteht auch durch Einwirkung von Chlorthionyl †) auf Alkohol. (Carius.)

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 351.

**) ibid. LXXXIV. 69. Löwig u. Weidmann 1836; H. Kopp, Ann. Chem. Pharm. XXXV. 346; Muspratt, ibid. LXV. 251.

***) Das nach Löwig und Weidmann bei dieser Oxydation des Mercaptans zuerst entstehende, bei 130° – 140° siedende Oel, dessen Zusammensetzung von diesen Chemikern = $\Theta_4H_{10}S_2\Theta_2$ gefunden wurde, ist wohl Schwefligsäure-Aethyläther, in welchem 1 At. Θ durch S ersetzt ist:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S$$

Es entspräche dann den Aethern der Sulfophosphorsäure (§. 681).

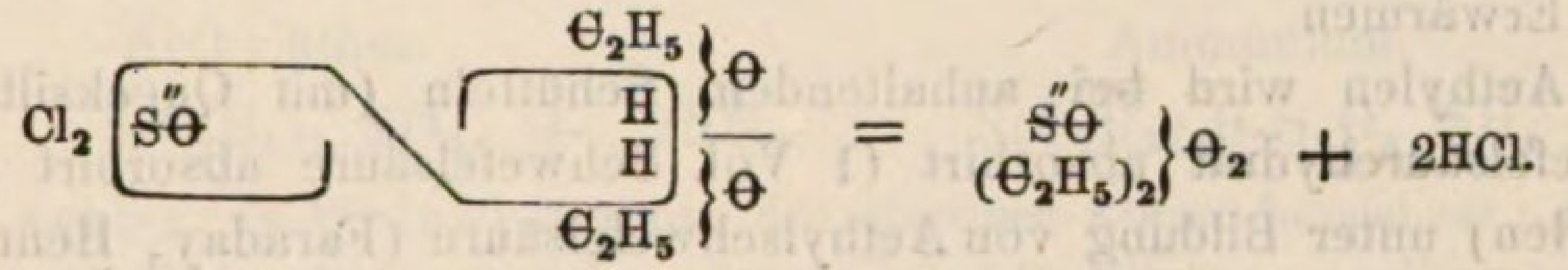
†) Das Chlorthionyl wird zweckmässig durch Erhitzen von trocknem schwefligsaurem Kalk mit Phosphoroxychlorid auf 150°, oder noch besser durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Phorphorsuperchlorid erhalten. Es siedet bei 80°. (Carius, Ann. Chem. Pharm. CXI. 94.)

Zur Darstellung lässt man zweckmässig absoluten Alkohol im Ueberschuss tropfenweise zu abgekühltem Chlorthionyl oder zu Halbchlorschwefel fliessen und destillirt.

Die Einwirkung erfolgt bei Chlorthionyl nach der Gleichung:

Chlorthionyl.		Alkohol.		Schwefligsäure-Aether.		
$Cl_2\overset{''}{S}O$	+	$2\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	=	$(C_2H_5)_2.SO_3$	+	$2HCl$.

Da das Chlorthionyl als Chlorid des Radicals: $\overset{''}{S}O$ betrachtet werden kann, so kann man die Zersetzung auffassen als:



und demgemäss den Schwefligsäure-Aethyläther durch eine vom doppelten Wassertyp sich herleitende Formel darstellen.

Bei Einwirkung von Halbchlorschwefel auf Alkohol wird, wie es scheint, erst Chlorthionyl gebildet, welches dann auf Alkohol und wahrscheinlich auch auf das entstandene Mercaptan einwirkt:

	Halbchlorschwefel.		Alkohol.		Chlorthionyl.		Mercaptan.
1)	S_2Cl_2	+	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}O$	=	$SOCl_2$	+	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$

	Chlorthionyl.		Mercaptan.	Schwefligsäure-Aethyläther.		Aethylchlorid.				
2)	$3\,SOCl_2$	+	$4\,C_2H_6S$	$SO_3.(C_2H_5)_2$	+	$2\,C_2H_5Cl$	+	$4\,HCl$	+	$3\,S_2$

Nach dieser Reaction kann der Halbchlorschwefel als geschwefeltes Chlorthionyl betrachtet werden (Carius) *).

Der Schwefligsäure-Aethyläther ist eine nach Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit, die bei 160° siedet. Er wird von Wasser allmählig zersetzt.

Aethylsulfurylchlorid, Chlorid der äthylschwefligen Säure. Von Gerhardt und Chancel durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf äthylschwefligsaures Natron erhalten. Es siedet bei 171° und ist in Wasser nicht löslich. Durch Einwirkung dieses Chlorid's auf Kaliummethylat oder Kaliumamylat entstehen Doppeläther der schwefligen Säure. (Carius.)

Schwefligsäure-Aethylmethyläther.	Schwefligsäure-Aethylamyläther.
$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\SO_2\\CH_3\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\SO_2\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$

*) Ann. Chem. Pharm. CVI. 291.

677. Aethylschwefelsäure. Schwefelweinsäure: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{S}\Theta_2 \\ H.\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta_2$. (Von Dabit 1800 entdeckt, von Sertürner 1819 und seitdem noch von vielen Chemikern untersucht). Sie entsteht beim Mischen von Alkohol mit Schwefelsäurehydrat und zwar in um so grösserer Menge je concentrirter der Alkohol und je grösser die durch die Reaction selbst erzeugte Wärme. Durch längeres Stehen oder durch Erwärmen der Mischung wird die Bildung der Aethylschwefelsäure begünstigt, aber niemals wird aller Alkohol oder alle Schwefelsäure in Aethylschwefelsäure verwandelt. Auch verdünnte Schwefelsäure gibt mit Alkohol Aethylschwefelsäure, jedoch erst beim Erwärmen.

Aethylen wird bei anhaltendem Schütteln (mit Quecksilber) von Schwefelsäurehydrat absorbirt (1 Vol. Schwefelsäure absorbirt 120 Vol. Aethylen) unter Bildung von Aethylschwefelsäure (Faraday, Hennel, Berthelot *).

Zur Darstellung der Aethylschwefelsäure verdünnt man das Gemisch von gleichen Volumen Alkohol und Schwefelsäure, zweckmässig nach längerem Stehen und Erwärmen im Wasserbad, mit Wasser, sättigt zur Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Baryt oder Bleioxyd und zersetzt das Filtrat mit der genau nöthigen Menge Schwefelsäure oder mit Schwefelwasserstoff.

Die Aethylschwefelsäure stellt nach dem Verdunsten im Vacuum eine syrupdicke Flüssigkeit dar, die sich in Wasser und in Alkohol löst. Sie zersetzt sich bei längerem Stehen, rasch beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Schwefelsäure und Alkohol. Sie zeigt sehr leicht doppelte Zersetzung und dient dieser Eigenschaft wegen zur Darstellung des Aethers und vieler Aetherarten (vgl. §. 652).

Die äthylschwefelsauren Salze sind sämmtlich in Wasser löslich und krystallisirbar; sie zersetzen sich beim Kochen mit Wasser, viele schon beim Eindampfen ihrer Lösung, in Alkohol und schwefelsaures Salz. Beim trocknem Erhitzen mit einem anderen Salz, bisweilen auch beim Kochen wässriger Lösungen, zeigen sie meistens doppelte Zersetzung und bilden den Aethyläther der Säure deren Salz angewandt wurde.

Als parathionsauren Baryt hat Gerhardt **) eine Modification des äthylschwefelsauren Baryts beschrieben, deren wässrige Lösung sich beim Kochen nicht zersetzt. Man erhält dieses Salz durch längeres Kochen einer Lösung von äthylschwefelsaurem Baryt, Filtriren von dem ausgefallenen schwefelsauren Baryt und Sättigen der frei gewordenen Säure mit kohlensaurem Baryt. Dieselbe beständige Varietät des äthylschwefelsauren Baryts entsteht auch nach Berthelot ***) aus der durch Aetylen und Schwefelsäurehydrat erhaltenen Aethylschwefelsäure; ferner wenn man Alkohol mit 3—4 Vol. Schwefelsäure längere Zeit erhitzt, bis viel Aethylen ausgetrieben ist; demnach scheinen die von Regnault auf dieselbe Art erhaltenen äthionsauren Salze mit den parathionsauren identisch zu sein.

*) Jahresber. 1855. 602. — Ann. Chem. Pharm. XCIV. 78.

**) Traité. II. 296.

***) Jahresber. 1855. 602.

Schwefelsäure-Aethyläther: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta_2}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. — Wetherill 1848. 678.
Er kann nicht durch Destillation von Alkohol mit Schwefelsäure erhalten werden, wie es für die entsprechende Methylverbindung der Fall ist. Er wird durch Zuleiten von Schwefelsäureanhydrid zu abgekühltem Aether erhalten. Der Schwefelsäure-Aethyläther kann nicht destillirt werden; er zersetzt sich bei 150°. — Mit Wasser zerfällt er schon in der Kälte, rascher beim Erhitzen in Weingeist und Aethylschwefelsäure. Mit Ammoniak gibt er **sulfäthaminsaures Ammonium** (Strecker).

Schwefelsäure-Aethyläther.		Sulfäthaminsaures Ammonium.
$2(\Theta_2H_5)_2.S\Theta_4$	$+\ 2NH_3 =$	$N(\Theta_2H_5)_4H_2S_2\Theta_8.NH_4$

Als **schweres Weinöl** hat man den ölartigen Körper bezeichnet, der bei Destillation äthylschwefelsaurer Salze oder auch bei Destillation von Weingeist mit Schwefelsäure auftritt. Es scheint Schwefelsäureäthyläther zu enthalten. Wasser scheidet daraus eine bei 280° siedende Flüssigkeit ab (**leichtes Weinöl**), die mit dem Aethylen gleich zusammengesetzt ist (Θ_nH_{2n}).

Von den **Aethyläthern der phosphorigen Säure** kennt man 679.
bis jetzt:

Aethylphosphorige Säure **).	Phosphorigsäure-Aethyläther ***).
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\H_2.\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Beide entstehen durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Alkohol; die äthylphosphorige Säure, wenn verdünnter Weingeist; der Phosphorigsäure-Aethyläther, wenn absoluter Alkohol oder Natriumäthylat angewandt werden. Man hat z. B.:

Phosphorchlorür.	Alkoholnatrium (3 Molecüle).		Phosphorigsäure-Aethyläther.
$Cl_3.\overset{'''}{P}$	$\begin{matrix}Na\\Na\\Na\end{matrix}\ \begin{matrix}\Theta_2H_5\Theta\\\Theta_2H_5\Theta\\\Theta_2H_5\Theta\end{matrix}$	$= 3\,NaCl\ +$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Phosphorchlorür.	Alkohol und Wasser.		Aethylphosphorige Säure.
$Cl_3.\overset{'''}{P}$	$\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\ \begin{matrix}H.\Theta\\\Theta_2H_5.\Theta\\H.\Theta\end{matrix}$	$= 2\,HCl + \Theta_2H_5Cl\ +$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\\Theta_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$

*) Ann. de Chim. Phys. LXV. 98.
**) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. LVIII. 74.
***) Railton, ibid. XCII. 348.

Der Phosphorigsäure-Aethyläther ist eine unangenehm riechende Flüssigkeit, die bei 191° siedet; die äthylphosphorige Säure zersetzt sich leicht, man kennt bis jetzt nur saure Salze, von denen nur das Bleisalz krystallisirt.

680. **Aethyläther der Phosphorsäure.**

Aethylphosphorsäure.	Biäthylphosphorsäure.	Phosphorsäure-Aethyläther.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ \Theta_2H_5\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ (\Theta_2H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ (\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Durch Erwärmen von glasiger Phosphorsäure mit starkem Alkohol *), beim Schütteln von syrupdicker Phosphorsäure mit Aether oder durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf wasserhaltigen Weingeist **) entsteht Aethylphosphorsäure (Phosphorweinsäure). Phosphorsäureanhydrid mit absolutem Alkohol oder mit Aether gibt Diäthylphosphorsäure. Der Phosphorsäure-Aethyläther ist von Clermont ***) durch Erhitzen von phosphorsaurem Silberoxyd mit Jodäthyl erhalten worden; Vögeli erhielt ihn durch Erhitzen von biäthylphosphorsaurem Blei auf 200°:

Biäthylphosphorsaures Blei.	Aethylphosphorsaures Blei.	Phosphorsäure-Aethyläther.

$$2\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ Pb(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ Pb_2(\Theta_2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ (\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

er entsteht auch (nach Schiff) durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf absoluten Alkohol. Mit Wasser wird er rasch sauer.

681. Man kennt noch eine Anzahl schwefelhaltiger Phosphorsäureäther, deren Beziehungen zur gewöhnlichen Phosphorsäure und ihren Aethern aus der folgenden Zusammenstellung ersichtlich ist:

Phosphorsäure.	Aethylphosphorsäure.	Diäthylphosphorsäure.	Phosphorsäure-Aethyläther.
$P\Theta_4H_3$	$P\Theta_4\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right.$	$P\Theta_4\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$P\Theta_4\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$
Sulfophosphorsäure.	Aethylsulfophosphorsäure.	Diäthylsulfophosphorsäure.	
$P\Theta_3SH_3$	$P\Theta_3S\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right.$	$P\Theta_3S\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	—

*) Vögeli, Ann. Chem. Pharm. LXIX. 180.
**) H. Schiff.
***) Clermont, Ann. Chem. Pharm. XCI. 376.

Disulfophosphorsäure (unbekannt).		Diäthyldisulfophosphorsäure.	Disulfophosphorsäureäther.
$P\Theta_2S_2H_3$	—	$P\Theta_2S_2\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$P\Theta_2S_2\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$
Trisulfophosphorsäure (unbekannt).			
$P\Theta S_3H_3$	—		
Tetrasulfophosphorsäure (unbekannt).		Diäthyltetrasulfophosphorsäure.	Tetrasulfophosphorsäureäther.
PS_4H_3	—	$PS_4\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$PS_4\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$

Aethylsulfophosphorsaures Kali oder Natron hat Cloëz durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid ($PSCl_3$) auf alkoholische Kali- oder Natronlösung erhalten. Die übrigen Verbindungen sind von Carius **) entdeckt. Durch Einwirkung von Phosphorsulfid (P_2S_5) auf Alkohol entsteht Diäthylsulfophosphorsäure und Disulfophosphorsäure-Aethyläther; aus letzterem entsteht durch Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfhydrat das Kalisalz der Diäthyldisulfophosphorsäure. Durch Einwirkung von Mercaptan auf Disulfophosphorsäureäther wird Diäthylsulfophosphorsäure erhalten; gleichzeitig entsteht Aethylsulfid:

Disulfophosphorsäure(äther).	Mercaptan.	Diäthylsulfophosphorsäure.	Aethylsulfid.

$$P\Theta_2S_2\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = P\Theta_2S_2\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S$$

Lässt man statt des Mercaptans das Methylmercaptan oder Amylmercaptan einwirken, so erhält man intermediäre Sulfide: das Methyläthylsulfid und das Aethylamylsulfid, z. B.:

Disulfophosphorsäureäther.	Methylmercaptan.	Diäthyldisulfophosphorsäure.	Methyläthylsulfid.

$$P\Theta_2S_2\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\}S = P\Theta_2S_2\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S$$

Der Tetrasulfophosphorsäure-Aethyläther entsteht durch Einwirkung von Phosphorsulfid auf Mercaptan oder Quecksilbermercaptid; er gibt mit alkoholischem Kaliumsulfhydrat das diäthyltetrasulfophosphorsaure Kali und ein neues Kalisalz, das wahrscheinlich diäthyltrisulfophosphorsaures Kali ist.

*) 1847. Compt. rend. XXIV. 388.

**) Ann. Chem. Pharm. CXII. 190.

Pyrophosphorsäure-Aethyläther: $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{P\Theta} \\ \overset{'''}{P\Theta} \\ (\Theta_2H_5)_4 \end{matrix}\right\}\Theta_5$ ist von Clermont durch Einwirkung von Jodäthyl auf pyrophosphorsaures Silberoxyd erhalten worden.

682. Aethyläther der Cyanursäure. Die Cyanursäure ist eine dreibasische Säure (vgl. §. 579). Man kennt indessen bis jetzt nur zwei Aether:

Biäthylcyanursäure.	Cyanursäure-Aethyläther.
$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{\Theta_3N_3} \\ (\Theta_2H_5)_2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{\Theta_3N_3} \\ (\Theta_2H_5)_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3$

Der Cyanursäureäthyläther wurde von Wurtz 1848 *) entdeckt. Er entsteht als Nebenproduct bei Darstellung des Cyansäureäthyläthers (§. 671); in grösserer Menge bei Destillation von cyanursaurem Kali mit äthylschwefelsaurem Kali (gleiche Gewichtsmengen) oder auch bei Einwirkung von Aethyljodid auf cyanursaures Silberoxyd. Man reinigt das Product durch Umkrystallisiren aus Weingeist.

Der Cyanursäureäther krystallisirt in farblosen, rhombischen Krystallen, die bei 85° schmelzen und bei 276° sieden. Er ist in Alkohol, Aether und auch in siedendem Wasser löslich und mit Wasserdämpfen flüchtig. Beim Kochen mit Kalilauge wird er zersetzt in Kohlensäure und Aethylamin; beim Kochen mit Barytwasser entsteht ein ölartiges Zwischenproduct: $\Theta_8H_{17}N_3\Theta_2$ (siehe: Amide der Kohlensäure), welches beim Erhitzen zu Cyansäureäther und Aethylharnstoff zerfällt **). Chlor wirkt über 100° auf Cyanursäureäther ein und gibt ein Substitutionsproduct: $\Theta_9H_{11}Cl_4N_3\Theta_3$.

Biäthylcyanursäure wird am zweckmässigsten aus den Mutterlaugen vor der Krystallisation des Cyanursäureäthyläthers durch Kochen mit Baryt, Zusatz von Schwefelsäure und Eindampfen des Filtrats erhalten. Die Biäthylcyanursäure krystallisirt in Rhomboëdern, sie löst sich in Weingeist, Aether und heissem Wasser, schmilzt bei 173° und ist in höherer Temperatur unzersetzt flüchtig. Bei Destillation mit Kali liefert sie Ammoniak und Aethylamin.

683. Aethyläther der Borsäure. Durch Einwirkung von Borchlorid auf absoluten Alkohol haben Ebelmen und Bouquet ***) neutralen Borsäureäthyläther erhalten. Er ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 119° siedet und mit schön grüner Flamme brennt. Spec. Gew.: 0,8849, Dampfdichte: 5,14. Er ist: $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{Bo} \\ (\Theta_2H_5)_3 \end{matrix}\right\}\Theta_3$ †).

*) Ann. Chem. Pharm. LXXI. 327.

**) Habich u. Limpricht, Ann. Chem. Pharm. CIX. 101.

***) Ann. Chem. Pharm. LVII. 327. — Ann. de Chim. Phys. [3] XVII. 55.

†) Die Verbindungen des Bors sind noch nicht hinlänglich untersucht, um mit einiger Sicherheit durch typische Formeln ausgedrückt zu werden. Es scheint

Durch Einwirkung von Borsäure auf Alkohol entstehen noch andere Aether der Borsäure, als glasartige oder syrupartige Massen, weder krystallisirbar noch ohne Zersetzung flüchtig.

Aethyläther der Kieselsäure. Durch Einwirkung von Sili- 684.
ciumchlorid auf Alkohol sind von Ebelmen *) 1844 zwei flüchtige Kieselsäureäther erhalten worden:

$$\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\(\Theta_2H_5)_4\end{matrix}\right\}\Theta_4 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Der erste siedet bei 165° und ist eine farblose brennbare Flüssigkeit, die von Wasser allmählig zersetzt wird unter Abscheidung von Kieselsäure. Der zweite siedet bei etwa 360°; er entsteht auch, wenn der flüchtigere Kieselsäureäther mit etwas wasserhaltigem Alkohol destillirt wird, indem das Wasser des Alkohols die Elemente des Aethyläthers entzieht, um Alkohol zu bilden. Bei dieser Destillation bleibt in der Retorte eine durchsichtige glasartige Masse, deren Zusammenhang der Formel entspricht: $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}.\overset{IV}{Si}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_5$; bei weiterem Erhitzen destillirt der Aether $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ ab und es bleibt Kieselsäure: $\overset{IV}{Si}.\Theta_2$ **).

wahrscheinlich, dass das Bor dreiatomig ist. Der oben beschriebene Aethyläther und die entsprechenden Methyl- und Amyläther sind dann die neutralen Aether einer dreibasischen Borsäure, die sich vom Typus $3H_2\Theta$ herleitet, in welchem 3H durch das dreiatomige Radical Bor ersetzt sind. Das Chlorbor ist das Chlorid dieses Radicals. Die Dampfdichten sprechen zu Gunsten dieser Formeln. Man hat:

	gefunden.	berechnet.
Borchlorid	3.942	4.05
Borsäuremethyläther	3.66	3.58
Borsäureäthyläther	5.14	5.03
Borsäureamyläther	10.55	9.4

*) Ann. Chem. Pharm. LVII. 331.

**) Das Silicium ist vieratomig; Atomgew. = 28. Die beiden flüchtigen Aether entsprechen den zwei einfachst-möglichen Hydraten:

Typus. Typus.

$$4H_2\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\H_4\end{matrix}\right\}\Theta_4 \quad \text{und} \quad 3H_2\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

von welchen auch die einfacheren und wohl krystallisirten Silicate abgeleitet

685. ## Substitutionsproducte der Aethylverbindungen.

Bei Einwirkung von Chlor auf Aethylverbindungen findet häufig, namentlich bei Gegenwart von Wasser oder auch bei den dem Wassertyp zugehörigen Substanzen, die noch typischen Wasserstoff enthalten, eine Oxydation statt. So wirkt z. B. Chlor auf Alkohol oxydirend (vgl. §. 647); ebenso wird Aether bei Gegenwart von Wasser durch Chlor oxydirt, indem dieselben Producte wie aus Alkohol gebildet werden. Wirkt dagegen Chlor auf eine trockne Aethylverbindung ein, die keinen dem Wassertyp zugehörigen typischen Wasserstoff enthält, so findet Substitution statt. Man kennt bis jetzt namentlich die Chlorsubstitutionsproducte des Aethers, des Aethylsulfid's und des Aethylchlorids.

686. Aus Aether und aus Aethylsulfid hat man bis jetzt die folgenden Chlorsubstitutionsproducte erhalten:

Aethyläther	$(\Theta_2H_5)_2\ \Theta$	;	$(\Theta_2H_5)_2\ S$	Aethylsulfid.
Monochloräthyläther	$(\Theta_2H_4Cl)_2\ \Theta$	;		
Bichloräthyläther	$(\Theta_2H_3Cl_2)_2\Theta$	;	$(\Theta_2H_3Cl_2)_2S$	Bichloräthylsulfid.
—	—	;	$(\Theta_2H_2Cl_3)_2S$	Trichloräthylsulfid.
—	—	;	$(\Theta_2HCl_4)_2\ S$	Tetrachloräthylsulfid.
Perchloräthyläther	$(\Theta_2Cl_5)_2\ \Theta$	;	$(\Theta_2Cl_5)_2\ S$	Perchloräthylsulfid

Von den Substitutionsproducten des Aethylsulfid's ist das Tetrachloräthylsulfid von Regnault *) 1839 erhalten worden; die übrigen hat Riche **) 1854 dargestellt. Findet die Einwirkung des Chlors im zerstreuten Tageslicht statt, so entstehen die weniger Chlor enthaltenden Producte; bei Einwirkung im Sonnenlicht wird neben Perchloräthylsulfid (welches indessen noch nicht rein dargestellt ist) noch Chlorkohlenstoff $= \Theta_2Cl_6$ erhalten.

Die Substitutionsproducte des Aethyläthers sind besonders von Regnault, Malaguti und Lieben untersucht worden; einige derselben zeigen ein höchst merkwürdiges Verhalten.

werden können. — Die Dampfdichten der flüchtigen Siliciumverbindungen unterstützen diese Formeln. Man hat:

		gefunden.	berechnet.
Siliciumchlorid	$\overset{IV}{Si}.Cl_4$	5,939	5,88
Kieselsäure-Aethyläther	$\overset{IV}{Si}.\Theta_4(\Theta_2H_5)_4$	7,32	7,19
Kieselsäure-Amyläther	$\overset{IV}{Si}.\Theta_4(\Theta_5H_{11})_4$	11,7	13,0

*) Ann. Chem. Pharm. XXXIV. 34.

**) ibid. XCII. 358.

Der Monochloräthyläther wurde zuerst 1837 von d'Arcet *) durch Einwirkung von Chlor auf ölbildendes Gas erhalten (Chloräthēral); Regnault vermuthete schon, dass das Chloräthēral aus dem dem ölbildenden Gas beigemischten Aetherdampf entstanden. Seitdem hat Lieben **) gezeigt, dass bei Einwirkung von Chlor auf Aether bei Temperaturen, die 20⁰ — 30⁰ nicht übersteigen, wesentlich Monochloräthyläther entsteht. Er siedet bei 140⁰ — 147⁰ und zersetzt sich durch Wasser, indem vermuthlich ein dem Aldehyd und Essigäther isomerer Körper entsteht; mit Kalilauge liefert er Alkohol und Essigsäure. 687.

Monochlor-Aethyläther.		Alkohol.	Essigsaures Kali.		

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_4Cl\\Ꞓ_2H_4Cl\end{matrix}\right\}\Theta + 3\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,KCl + H_2\Theta$$

Bichloräthyläther entsteht (Malaguti ***) 1839), wenn man Aether im zerstreuten Tageslicht, anfangs unter Abkühlen, später unter Erhitzen bis 100⁰, mit Chlor sättigt. Es entsteht dabei gleichzeitig neben viel Salzsäure noch Aethylchlorid und Chloral; die Bildung dieser Producte ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, dass die durch die Substitution frei werdende Salzsäure mit Aether doppelte Zersetzung zeigt (§. 661); dabei entsteht neben Aethylchlorid Wasser, durch dessen Gegenwart das Chlor dann oxydirend auf den Aether einwirkt. 688.

Der Bichloräthyläther ist eine neutrale Flüssigkeit von an Fenchel erinnerndem Geruch. Er zersetzt sich schon unter dem Siedepunkt und wird langsam von Wasser und wässriger Kalilauge, rasch von alkoholischer Kalilösung zersetzt:

Bichlor-Aethyläther.		Essigsaures Kali.		

$$\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_3Cl_2\\Ꞓ_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta + 6\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = 2\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + 4\,KCl + 3\,H_2\Theta$$

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff werden aus Bichloräthyläther, unter Entwicklung von Chlorwasserstoff, zwei flüchtige und aus Alkohol krystallisirbare Verbindungen erhalten, deren Bildung offenbar so erfolgt, dass 2 At. Cl durch 1 At. S oder dass 4 At. Cl durch 2 At. S ersetzt werden. Beide geben mit Kalilauge neben Schwefelkalium (und resp. Chlorkalium) essigsaures Kali. Sie bilden gewissermassen Uebergänge von dem Aethyläther zum Essigsäureanhydrid:

Aethyläther.	Bichloräthyläther.	Chlorsulfäthyläther †).	Sulfäthyläther.	Essigsäureanhydrid.
$\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_5\\Ꞓ_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_3Cl_2\\Ꞓ_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_3Cl_2\\Ꞓ_2H_3S\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_3S\\Ꞓ_2H_3S\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}Ꞓ_2H_3\Theta\\Ꞓ_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$

Man kann sie einerseits als Aethyläther betrachten, in welchem Wasserstoff durch Chlor oder Schwefel ersetzt ist, andererseits als Essigsäureanhydrid in dem der Sauerstoff des Radicals durch Schwefel oder Chlor vertreten ist.

*) Ann. Chem. Pharm. XXVIII. 82.

**) ibid. CXI. 121.

***) ibid. XXXII. 17.

†) Malaguti, Ann. Chem. Pharm. XXXII. 31. (éther chlorosulfuré und éther sulfuré).

689. **Perchloräthyläther** entsteht durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Bichloräthyläther. (Regnault 1839 *); Malaguti 1845 **). — Er krystallisirt in quadratischen Oktaëdern, schmilzt bei 69° und beginnt bei 300° zu sieden, zersetzt sich aber dabei in:

Perchloräthyläther.		Chlorkohlenstoff.		Trichloracetylchlorid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_5\\ \Theta_2Cl_5\end{matrix}\right\}\Theta$	=	Θ_2Cl_6	+	$\Theta_2Cl_3\Theta . Cl.$

Auch beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat gibt der Perchloräthyläther Trichloracetylchlorid. Da dieses mit Wasser oder Kali zu Trichloressigsäure wird, so ist es einleuchtend, dass bei vielen Zersetzungen des Perchloräthyläthers die Trichloressigsäure auftritt.

Erhitzt man Perchloräthyläther mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelkalium, so erhält man eine durch Wasser fällbare, bei 210° siedende Flüssigkeit $=$ **Chloroxethose** $= \Theta_4Cl_6\Theta = \left[\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\\ \Theta_2Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta ?\right]$

Perchloräthyläther.				Chloroxethose.				
$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_5\\ \Theta_2Cl_5\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$2\left.\begin{matrix}K\\ K\end{matrix}\right\}S$	=	$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\\ \Theta_2Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$4\,KCl$	+	S_2

Die Chloroxethose verbindet sich im Sonnenlicht direct mit Chlor, indem Perchloräthyläther ***) regenerirt wird; sie verbindet sich ebenso mit Brom und erzeugt dann: **Perchlorobromäthyläther** (Oxethosebromid) $= \left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3Br_2\\ \Theta_2Cl_3Br_2\end{matrix}\right\}\Theta.$

Lässt man Chlor bei Gegenwart von Wasser auf Chloroxethose einwirken, so entsteht Trichloressigsäure:

Chloroxethose.						Trichloressigsäure.		
$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\\ \Theta_2Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$3\,H_2\Theta$	+	$2\,Cl_2$	=	$2\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$4\,HCl.$

Der **Perchloräthyläther** und der **Perchlorobromäthyläther** zeigen dieselben merkwürdigen Beziehungen zum Essigsäureanhydrid, auf welche oben beim Bichloräthyläther und seinen schwefelhaltigen Abkömmlingen aufmerksam gemacht wurde. Man hat:

Aethyläther.	Bichloräthyläther.	Perchloräthyläther.	Perchlorobromäthyläther.	Essigsäureanhydrid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3H_2\\ \Theta_2H_3H_2\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3Cl_2\\ \Theta_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3Cl_2\\ \Theta_2Cl_3Cl_2\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3Br_2\\ \Theta_2Cl_3Br_2\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$

*) Ann. Chem. Pharm. XXXIV. 27.

**) ibid. LVI. 268.

***) Die Chloroxethose zeigt in Entstehung und Verhalten eine bemerkenswerthe Analogie mit dem Chlorkohlenstoff: Θ_2Cl_4. Dieser entsteht durch Einwirkung von Schwefelkalium auf den Chlorkohlenstoff: Θ_2Cl_6 (§. 690) und verbindet sich wieder direct mit Chlor oder Brom.

Diese Beziehungen gewinnen an Interesse durch die Leichtigkeit, mit welcher aus dem Perchloräthyläther Verbindungen der Essigsäurereihe (Trichloracetylchlorid, Trichloressigsäure) entstehen. Die grosse Verschiedenheit, welche diese aus dem Aethyläther sich durch Substitution ableitenden Verbindungen in ihrem chemischen Verhalten von der Muttersubstanz zeigen, lässt deutlich hervortreten, wie durch den Einfluss der individuellen Natur der in eine Verbindung eintretenden Elemente der chemische Charakter der Verbindung geändert werden kann (§§. 211, 219 etc.).

Chlorsubstitutionsproducte des Aethylchlorids, sind von Laurent *) und Regnault **) untersucht. Man kennt die folgenden: 690.

Aethylchlorid	$\Theta_2H_5.Cl$	Siedep.: + 12°
Monochloräthylchlorid	$\Theta_2H_4Cl.Cl$	64°
Bichoräthylchlorid	$\Theta_2H_3Cl_2.Cl$	75°
Trichloräthylchlorid	$\Theta_2H_2Cl_3.Cl$	102°
Tetrachloräthylchlorid	$\Theta_2HCl_4.Cl$	146°
Perchloräthylchlorid (anderthalb Chlorkohlenstoff).	$\Theta_2Cl_5.Cl$	182°

Man erhält diese Verbindungen durch Einwirkung von Chlor auf Aethylchlorid in einem Glasballon (zweckmässig ist der bei Aethylenchlorid angegebene Apparat). Beim Beginn der Operation ist es zweckmässig, um die Reaction einzuleiten, die Gase der Wirkung der Sonnenstrahlen auszusetzen; wenn die Reaction einmal begonnen hat, geht sie auch im Schatten weiter. Leitet man die Operation so, dass das Aethylchlorid im Ueberschuss ist, so entstehen wesentlich die an Chlor ärmeren Substitutionsproducte; durch Einleiten von Chlor in die so erhaltene Flüssigkeit erhält man die an Chlor reicheren. Die Producte werden durch fractionirte Destillation getrennt.

Ein Gemenge dieser verschiedenen Substitutionsproducte (der über 110° siedende Theil) findet in neuerer Zeit unter dem Namen Aether anaestheticus als locales Schmerzstillungsmittel Anwendung.

Mit diesen Chlorsubstitutionsproducten des Aethylchlorids sind das Aethylenchlorid ($\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Cl_2$) und die aus diesem erhaltenen Substitutionsproducte isomer, aber in den Eigenschaften verschieden. Das Endproduct: Θ_2Cl_6 ist in beiden Fällen identisch (vgl. Aethylenchlorid).

Ob die aus dem Aethylwasserstoff durch Chlor entstehenden Producte mit dem Aethylchlorid und seinen Substitutionsproducten identisch oder nur isomer sind, ist noch nicht mit Sicherheit dargethan (vgl. §. 662).

*) Ann. de Chim. Phys. LXIV. 328.
**) Ann. Chem. Pharm. XXXIII. 310.

Propyl-, Butyl-, Amyl- und Caproylverbindungen.

691. Mit dem Namen Fuselöl bezeichnet man im Allgemeinen die bei der geistigen Gährung zuckerhaltiger Flüssigkeiten neben dem gewöhnlichen Alkohol entstehenden flüchtigen Flüssigkeiten, die bei der Destillation des Weingeistes mit diesem und besonders gegen Ende der Operation in mehr oder weniger grosser Menge übergehen. In den meisten Fällen bestehen die Fuselöle aus mit dem Aethylalkohol homologen Alkoholen *). Viele bestehen ausschliesslich aus Amylalkohol; andere enthalten denselben wenigstens in bei weitem überwiegender Menge. Erst in neuerer Zeit ist in dem Fuselöl aus Rübenzuckermelasse der Butylalkohol und in dem Fuselöl aus Weintrebern der Propyl- und der Caproylalkohol aufgefunden worden.

Diese Alkohole bilden die Ausgangspunkte zur Darstellung der meisten Verbindungen der betreffenden Alkoholradicale. Einige dieser Verbindungen sind indessen auch auf andere Weise erhalten worden. So erhält man die isolirten Alkoholradicale durch elektrolytische Zersetzung derjenigen fetten Säuren, die 1 At. Ɵ mehr enthalten; z. B.: Butyl aus Baldriansäure, Amyl aus Capronsäure, Caproyl aus Oenanthylsäure.

Dieselben Alkoholradicale sind, nach William's **), in den Destillationsproducten der Boghead-Cannelkohle enthalten und werden aus dem unter 143° siedenden Theil durch Behandeln mit rauchender Salpetersäure, Aetzkali und Rectification des nicht zerstörten Oeles über Natrium dargestellt. Man erhält so:

*) Neben den Alkoholen sind in den meisten bis jetzt untersuchten Fuselölen Säuren der Fettsäurereihe und Aetherarten dieser Säuren enthalten. Im Fuselöl von Gerstenbranntwein aus schottischen Whiskybrennereien fand Rowney [Jahresber. 1851. 442, 1852. 499] Caprylsäure und Caprinsäure (wahrscheinlich als Amyläther); im Fuselöl eines aus Korn und Mais erhaltenen Weingeistes fand Wetherill [Jahresb. 1853. 441] Essigsäure, Caprylsäure und wahrscheinlich Capronsäure und Oenanthylsäure; das Fuselöl aus Kornbranntwein enthält nach Kolbe u. A. Oenanthylsäure und Margarinsäure; das Fuselöl aus Runkelrübenmelasse enthält nach Müller [Jahresb. 1852, 498] und Fehling [Jahresb. 1852. 441] Capronsäure, Caprinsäure und Caprylsäure, nach Perrot [Jahresb. 1857. 352] Aetherarten von Capryl- und Pelargonsäure vielleicht auch Valeriansäure, Capronsäure und Oenanthylsäure; im Kartoffelfuselöl hat Johnson [Jahresb. 1854. 445] Caprinsäure nachgewiesen; Surinam'sches Rumfuselöl enthält nach Mulder [Jahresb. 1858. 302] Oenanthylsäure und Palmitinsäure; das Weinfuselöl enthält wesentlich Oenanthäther, andere Aetherarten fetter Säuren und freie Säuren der Essigsäurereihe.

Im Fuselöl aus Krappweinstein ist ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Terpentinöls und eine campherartige Substanz von der Zusammensetzung des Borneocampher's enthalten (Jeanjean, Jahresb. 1856. 526). — Das Fuselöl aus Kornbranntwein enthält ausser den oben genannten Säuren noch ein eigenthümliches Oel von unbekannter Natur, das s. g. Kornöl. —

**) Ann. Chem- Pharm. CII. 126.

		Siedepunkt.
Propyl	$(C_3H_7)_2$	68°
Butyl	$(C_4H_9)_2$	119°
Amyl	$(C_5H_{11})_2$	159°
Caproyl	$(C_6H_{13})_2$	202°.

Auch in dem Steinöl von Schade (Hannover) scheinen, nach Eisenstuck *) Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung der Alkoholradicale enthalten zu sein (besonders: Propyl, Butyl etc.).

Die Cyanide der Alkoholradicale sind, wie §. 609 erwähnt, mit den Nitrilen der fetten Säuren identisch und können aus den Ammoniaksalzen der um 1 At. C reicheren fetten Säure oder aus den Amiden dieser Säuren dargestellt werden.

Endlich können einzelne Verbindungen der betreffenden Alkoholradicale aus den Kohlenwasserstoffen: C_nH_{2n} erhalten werden (vgl. §. 624). So gibt Propylen mit Schwefelsäurehydrat die Propylschwefelsäure **), mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff Propyl-chlorid, -bromid oder -jodid ***); ebenso gibt Amylen das Amyl-chlorid und -bromid †).

Da alle Verbindungen dieser Alkoholradicale mit den entsprechenden Aethylverbindungen in Bezug auf Bildung, Darstellung und Eigenschaften die grösste Analogie darbieten, so kann eine ausführliche Beschreibung umgangen werden. Wir beschränken uns darauf anzugeben, welche Verbindungen bis jetzt dargestellt sind und theilen von einigen die wichtigsten Eigenschaften mit.

Propylverbindungen.

Der Propylalkohol: $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}O$ wurde 1853 von Chancel ††) im Fuselöl aus Weintrebernbranntwein aufgefunden. Er siedet bei 96°, löst sich reichlich, jedoch nicht in allen Verhältnissen, in Wasser. Mit Schwefelsäure gibt er Propylschwefelsäure: $\left.\begin{matrix}C_3H_7\\H\end{matrix}\right\}SO_4$. 692.

Die Propylschwefelsäure entsteht auch durch directe Vereinigung von Propylen mit Schwefelsäurehydrat, welches sein 200faches Volum von Propylen absorbirt. Der Propylchlorid, Propylbromid und Propyljodid können durch directe Vereinigung von Propylen mit den betreffenden Wasserstoffsäuren erhalten werden (Berthelot).

Butylverbindungen.

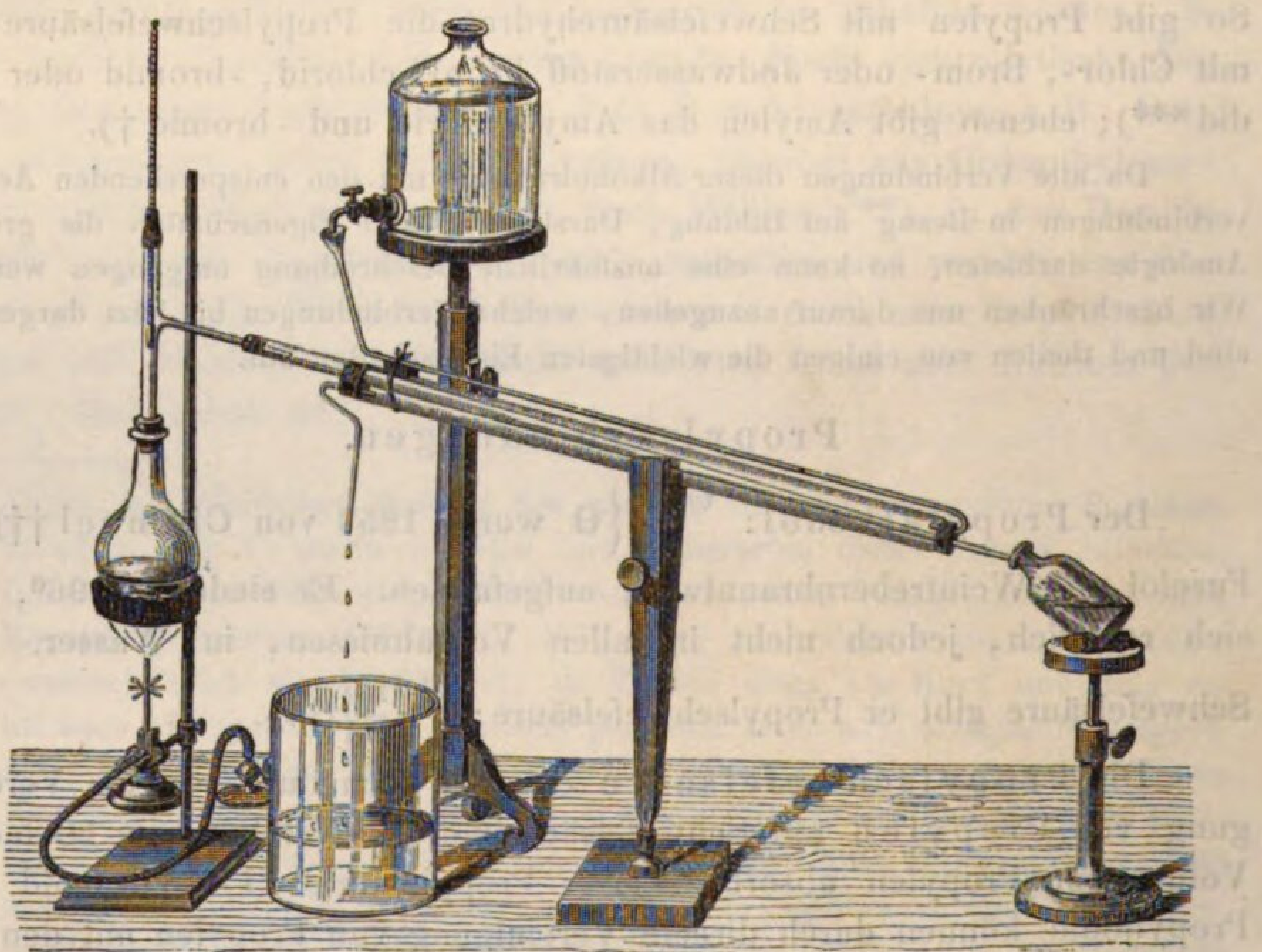
Das Radical Butyl: $(C_4H_9)_2$, wurde 1849 von Kolbe †††) durch

*) Ann. Chem. Pharm. CXIII. 162.
**) Jahresber. 1855. 611.
***) ibid. 1856. 423; 1857. 425.
†) ibid. 1857. 426.
††) ibid. 1853. 503; Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 127.
†††) Ann. Chem. Pharm. LXIX. 259.

elektrolytische Zersetzung des valeriansauren Kali's erhalten; man erhält es auch durch Einwirkung von Kalium auf Butyljodid. Es siedet bei 108⁰.

Der Butylalkohol: $\left.\begin{matrix}C_4H_9\\H\end{matrix}\right\}O$ wurde 1852 von Wurtz *) in dem Fuselöl aus Rübenzuckermelasse aufgefunden. Man kocht den bei wiederholten Destillationen zwischen 105⁰—115⁰ siedenden Theil längere Zeit mit concentrirter Kalilauge und gewinnt aus dem bei der schliesslichen Destillation übergehenden Oele, den Butylalkohol durch fractionirte Destillation.

Zu diesen fractionirten Destillationen bedient man sich zweckmässig eines Apparates, in welchem die Dämpfe durch eine senkrechte Röhre aufsteigen müssen, so dass stets nur der flüchtigere Theil abdestillirt. — Ein Thermometer, dessen Kugel in dem Dampf unterhalb des seitlich angelötheten Abflussrohres steht, gibt den Siedepunkt des gerade überdestillirenden Theiles an.



Der Butylalkohol siedet bei 109⁰; spec. Gew. 0,8032 bei 18⁰,5. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht. Er löst sich in 10,5 Vol. Wasser bei 18⁰. — In seinem chemischen Verhalten zeigt er mit dem Aethylalkohol die grösste Analogie, wie dies die zahlreichen von Wurtz dargestellten Abkömmlinge darthun.

Er gibt mit Chlorcalcium eine krystallisirbare Verbindung; löst Kalium unter Wasserstoffentwicklung auf unter Bildung von krystallisirbarem Kaliumbutylat.

*) Ann. Chem. Pharm. XCIII. 107.

Beim Mischen mit Schwefelsäure gibt er Butylschwefelsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$; beim Erhitzen mit viel Schwefelsäurehydrat: Butylen (Tetrylen): Θ_4H_8 und damit polymere Kohlenwasserstoffe. Beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht Butylen, neben Butylwasserstoff; beim Auftropfen auf bis 250° erhitzten Natronkalk Buttersäure.

Durch Einwirkung von Salzsäure oder Phosphorsuperchlorid wird Butylchlorid: Θ_4H_9Cl (Siedep. 70°); durch Brom und Phosphor Butylbromid (sied. 89°), durch Jodphosphor oder gleichzeitige Einwirkung von Jod und Phosphor Butyljodid (sied. 121°) erhalten. Letzteres gibt mit Kaliumbutylat oder mit trockenem Silberoxyd den Buthyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$; mit salpetersaurem Silberoxyd Salpetersäure-Butyläther: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$ (sied. 130°); mit schwefelsaurem Silberoxyd Schwefelsäure-Butyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}S\Theta_4$. Durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Butyljodid erhält man das Radical Butyl: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}$ (Siedep. 106°); durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Butyljodid und Aethyljodid das intermediäre Radical: Aethyl-Butyl: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}$ (sied. 62°). Aethyljodid mit Kaliumbutylat gibt den intermediären Aethyl-Butyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$ (sied. 78—80).

Amylverbindungen.

Amylalkohol. Fuselöl. Amyloxydhydrat: $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Der Amylalkohol war in unreinem Zustand schon Scheele bekannt; Du- 694.
mas *) lehrte 1834 seine Zusammensetzung kennen; Cahours **) zeigte 1837 seine Analogie mit dem Aethylalkohol, die dann durch die Arbeiten von Dumas und Stas ***), Balard †) weiter nachgewiesen wurde.

Der Amylalkohol bildet den Hauptbestandtheil der meisten Fuselöle; man gewinnt ihn aus dem Kartoffelfuselöl oder dem Fuselöl von Rübenzuckermelasse durch Waschen mit Wasser und fractionirte Destillation des in Wasser unlöslichen Theiles.

Der Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, er krystallisirt bei — 20° und siedet bei 132°. Sp. Gew. 0,8184 bei 15°. Er ist in Wasser nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar.

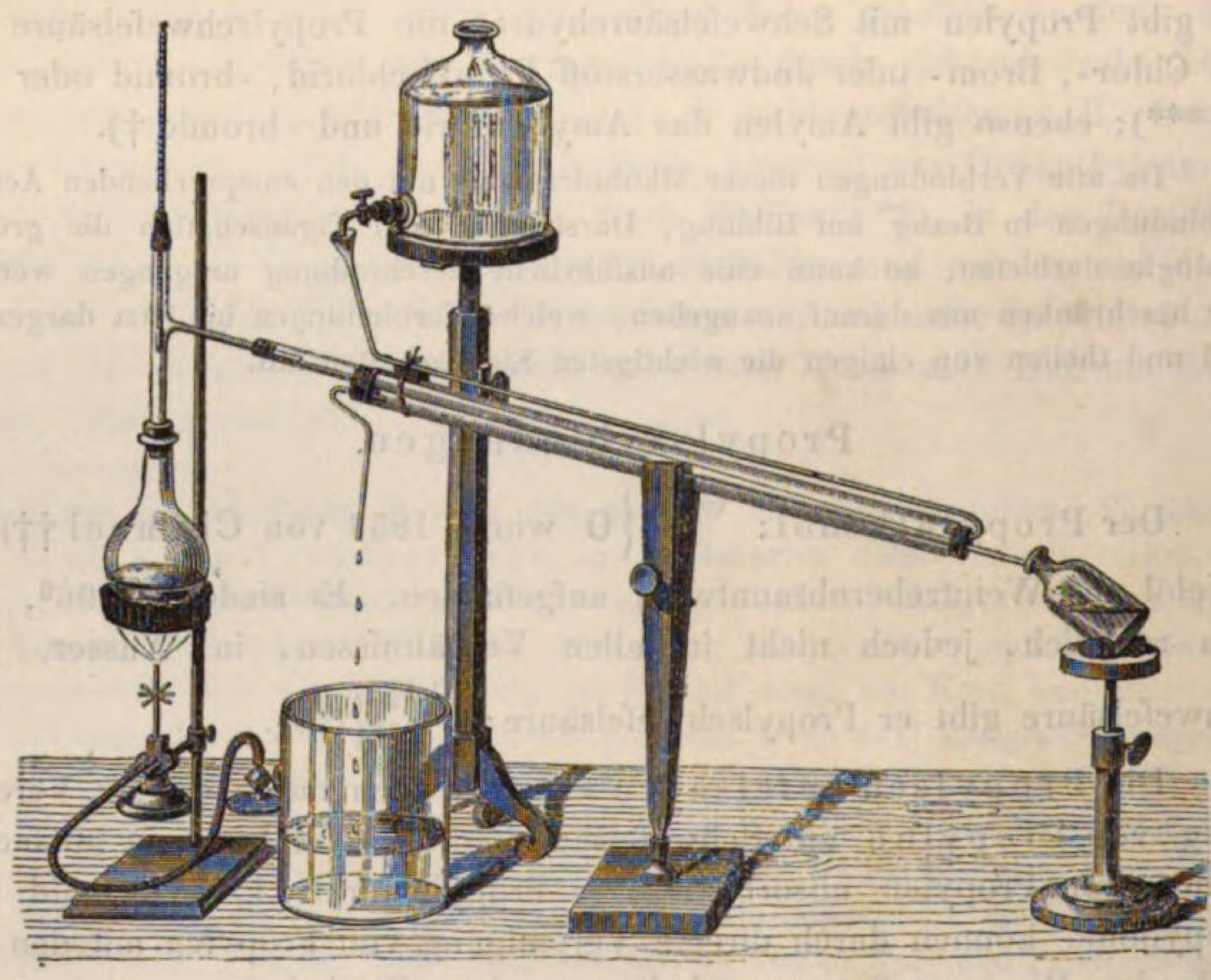
Der Amylalkohol lenkt, wie Biot zuerst beobachtete, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab; alle Abkömmlinge des Amylalkohols zeigen das-

*) Ann. Chem. Pharm. XIII. 80.
**) ibid. XXX. 288.
***) ibid. XXXV. 143.
†) ibid. XLII. 111.

elektrolytische Zersetzung des valeriansauren Kali's erhalten; man erhält es auch durch Einwirkung von Kalium auf Butyljodid. Es siedet bei 108⁰.

Der **Butylalkohol**: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ wurde 1852 von Wurtz *) in dem Fuselöl aus Rübenzuckermelasse aufgefunden. Man kocht den bei wiederholten Destillationen zwischen 105⁰—115⁰ siedenden Theil längere Zeit mit concentrirter Kalilauge und gewinnt aus dem bei der schliesslichen Destillation übergehenden Oele, den Butylalkohol durch fractionirte Destillation.

Zu diesen fractionirten Destillationen bedient man sich zweckmässig eines Apparates, in welchem die Dämpfe durch eine senkrechte Röhre aufsteigen müssen, so dass stets nur der flüchtigere Theil abdestillirt. — Ein Thermometer, dessen Kugel in dem Dampf unterhalb des seitlich angelötheten Abflussrohres steht, gibt den Siedepunkt des gerade überdestillirenden Theiles an.



Der **Butylalkohol** siedet bei 109⁰; spec. Gew. 0,8032 bei 18⁰,5. Er dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht. Er löst sich in 10,5 Vol. Wasser bei 18⁰. — In seinem chemischen Verhalten zeigt er mit dem Aethylalkohol die grösste Analogie, wie dies die zahlreichen von Wurtz dargestellten Abkömmlinge darthun.

Er gibt mit Chlorcalcium eine krystallisirbare Verbindung; löst Kalium unter Wasserstoffentwicklung auf unter Bildung von krystallisirbarem **Kaliumbutylat**.

*) Ann. Chem. Pharm. XCIII. 107.

Beim Mischen mit Schwefelsäure gibt er Butylschwefelsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$; beim Erhitzen mit viel Schwefelsäurehydrat: Butylen (Tetrylen): Θ_4H_8 und damit polymere Kohlenwasserstoffe. Beim Erhitzen mit Chlorzink entsteht Butylen, neben Butylwasserstoff; beim Auftropfen auf bis 250⁰ erhitzten Natronkalk Buttersäure.

Durch Einwirkung von Salzsäure oder Phosphorsuperchlorid wird Butylchlorid: Θ_4H_9Cl (Siedep. 70⁰); durch Brom und Phosphor Butylbromid (sied. 89⁰), durch Jodphosphor oder gleichzeitige Einwirkung von Jod und Phosphor Butyljodid (sied. 121⁰) erhalten. Letzteres gibt mit Kaliumbutylat oder mit trockenem Silberoxyd den Buthyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$; mit salpetersaurem Silberoxyd Salpetersäure-Butyläther: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$ (sied. 130⁰); mit schwefelsaurem Silberoxyd Schwefelsäure-Butyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}S\Theta_4$. Durch Einwirkung von Kalium oder Natrium auf Butyljodid erhält man das Radical Butyl: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}$ (Siedep. 106⁰); durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Butyljodid und Aethyljodid das intermediäre Radical: Aethyl-Butyl: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}$ (sied. 62⁰). Aethyljodid mit Kaliumbutylat gibt den intermediären Aethyl-Butyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$ (sied. 78—80).

Amylverbindungen.

Amylalkohol. Fuselöl. Amyloxydhydrat: $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Der Amylalkohol war in unreinem Zustand schon Scheele bekannt; Du- 694.
mas *) lehrte 1834 seine Zusammensetzung kennen; Cahours **) zeigte 1837 seine Analogie mit dem Aethylalkohol, die dann durch die Arbeiten von Dumas und Stas ***), Balard †) weiter nachgewiesen wurde.

Der Amylalkohol bildet den Hauptbestandtheil der meisten Fuselöle; man gewinnt ihn aus dem Kartoffelfuselöl oder dem Fuselöl von Rübenzuckermelasse durch Waschen mit Wasser und fractionirte Destillation des in Wasser unlöslichen Theiles.

Der Amylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von unangenehmen Geruch, er krystallisirt bei — 20⁰ und siedet bei 132⁰. Sp. Gew. 0,8184 bei 15⁰. Er ist in Wasser nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar.

Der Amylalkohol lenkt, wie Biot zuerst beobachtete, die Ebene des polarisirten Lichtes nach links ab; alle Abkömmlinge des Amylalkohols zeigen das-

*) Ann. Chem. Pharm. XIII. 80.
**) ibid. XXX. 288.
***) ibid. XXXV. 143.
†) ibid. XLII. 111.

selbe optische Verhalten. Nach Pasteur *) ist das Drehungsvermögen des Amylalkohols von verschiedenem Ursprung und von verschiedenen Darstellungen ungleich, und es gelingt, durch Darstellung von amylschwefelsaurem Baryt und Trennung des löslicheren Salzes von dem unlöslicheren, den gewöhnlichen Amylalkohol in zwei Bestandtheile zu zerlegen, von welchen der eine optisch wirksam, der andere optisch indifferent ist.

In seinem chemischen Verhalten zeigt der Amylalkohol die grösste Aehnlichkeit mit dem Aethylalkohol.

Er oxydirt sich leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft, rasch unter Vermittlung von fein zertheiltem Platin unter Bildung von Baldriansäure. Durch Destillation mit oxydirenden Substanzen gibt er Valeraldid, Baldriansäure und Baldriansäureamyläther; durch schmelzendes Kalihydrat wird unter Wasserstoffentwicklung Baldriansäure erzeugt.

Amylalkohol. Baldriansaures Kali.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,H_2$$

Durch Einwirkung von Chlor entstehen Substitutionsproducte des Valeraldids. Beim Erhitzen mit viel Schwefelsäure oder mit Chlorzink liefert der Amylalkohol unter Verlust von Wasser Amylen: Θ_5H_{10} und mit diesem polymere Kohlenwasserstoffe.

Amylalkohol. Amylen.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta_5H_{10} + \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Lässt man den Dampf des Amylalkohols durch eine glühende Röhre gehen, so tritt neben andern Zersetzungsproducten Propylen: Θ_3H_6 auf.

Kalium oder Natrium erzeugen unter Wasserstoffentwicklung krystallisirbares Kaliumamylat und Natriumamylat: $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\Na\end{matrix}\right\}\Theta$.

695. Amyläther, Amyloxyd: $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$, entsteht durch Destillation von Amylalkohol mit Schwefelsäure oder (neben Amylen) bei trockner Destillation von amylschwefelsaurem Kalk. Williamson erhielt ihn durch Einwirkung von Amyljodid auf Natriumamylat. Siedp. 176°. — Amyl-Methyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$, Siedep. 92, ist von Williamson **) dargestellt, ebenso:

Amyl-Aethyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$, siedet 112°. Der letztere entsteht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Natriumamylat oder durch Amyljodid und Natriumäthylat, (vgl. auch §. 658); er wurde schon früher von Balard ***) durch Erhitzen von Amylchlorid mit alkoholischer Kalilauge erhalten, aber für Amyläther

*) Ann. Chem. Pharm. XCVI. 255.

**) ibid. LXXXI. 79.

***) Ann. de Chim. phys. [3] XII. 302.

angesehen. Die von Malaguti *) dargestellten Chlorsubstitutionsproducte zeigen deutlich, dass der von Balard untersuchte Aether Amyläthyläther war.

Amylwasserstoff: $\Theta_5H_{11}.H$. Entsteht durch Einwirkung von Zinkamyl auf Wasser und ist von Frankland **) 1850 durch Erhitzen von Amyljodid mit Zink und Wasser dargestellt worden. Siedep. 30⁰.

Amyl: $(\Theta_5H_{11}.\Theta_5H_{11})$. Wurde von Brazier und Gossleth durch elektrolytische Zersetzung der Capronsäure, von Frankland durch Erhitzen von Amyljodid mit Zinkamalgam, von Wurtz ***) durch Einwirkung von Natrium auf Amyljodid dargestellt. Es siedet bei 155⁰ (Frankland), 158⁰ (Wurtz). Phosphorsuperchlorid greift es beim Erhitzen an und bildet chlorhaltige Producte $\Theta_{10}H_{20}Cl_2$ und $\Theta_{10}H_{18}Cl_4$, deren Natur noch nicht festgestellt ist.

Das Amyl findet sich auch, nach Williams, unter den bei Destillation der Boghead-Cannelkohle auftretenden Kohlenwasserstoffen vgl. §. 691.

Amylchlorid: $\Theta_5H_{11}.Cl$. Wird durch Destillation von Amylalkohol mit Phosphorsuperchlorid (Cahours), durch Destillation von Amylalkohol mit concentrirter Salzsäure oder auch von mit Salzsäuregas gesättigtem Amylalkohol (Balard) und durch Einwirkung von braunem Chlorschwefel auf Amylalkohol (Carius und Fries) †) erhalten. Siedep. 102. Durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht entsteht ein Substitutionsproduct: $\Theta_5H_3Cl_8.Cl$ (Cahours). Beim Erhitzen mit Natronkalk entsteht Amylen:

Amylchlorid.				Amylen.				
$\Theta_5H_{11}.Cl$	+	$NaH\Theta$	=	Θ_5H_{10}	+	$NaCl$	+	$H_2\Theta$

Das Amylchlorid zeigt sehr leicht doppelte Zersetzung und wird mit Vortheil zur Darstellung anderer Amylverbindungen angewandt.

Amylbromid und Amyljodid werden durch Einwirkung von Brom oder Jod und Phosphor auf Amylalkohol erhalten.

Amylcyanid. Cyanamyl. Capronitril. $\Theta_5H_{11}'.\Theta N = \Theta_6'''H_{11}.N$. Wird durch Destillation von Cyankalium mit Amyljodid, Amylchlorid oder amylschwefelsaurem Kali erhalten. Es ist eine farblose, widerlich riechende Flüssigkeit, die bei 146⁰ siedet und beim Erhitzen mit Kalilauge, (besonders mit alkoholischer) capronsaures Kali liefert. Durch Einwirkung von Kalium entsteht eine dem Kyanäthin entsprechende Base.

Amylnitrit. Salpetrigsäure-Amyläther. $\Theta_5H_{11}.N\Theta_2$; entsteht beim Erwärmen von Amylalkohol mit Salpetersäure als gelbliche äpfelartig riechende Flüssigkeit, die bei 99⁰ siedet. Chlor bildet Substitutionsproducte, Phosphor eine eigenthümliche Phosphor und Stickstoff enthaltende Säure (Biamylnitrophosphorige Säure: $\Theta_{10}H_{22}NP\Theta_4$. Guthrie) ††).

Salpetersäure-Amyläther: $\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$, nach Wanzen riechende Flüssigkeit, die bei 148⁰ siedet und durch Destillation von Amylalkohol mit Salpetersäure und Harnstoff gewonnen wird.

*) Ann. de Chim. phys. [3] XXVII. 417.
**) Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 48.
***) ibid. XCIV. 367.
†) ibid. CIX. 3.
††) ibid. CXI. 82.

Cyansäure-Amyläther siedet bei etwa 100°; Sulfocyansäure-Amyläther bei 197°.

Amylmercaptan (Sied. 120°), Amylsulfid (Sied. 216°) und Amylbisulfid werden wie die entsprechenden Aethylverbindungen erhalten. Sie werden von Salpetersäure zu amylschwefliger Säure oxydirt.

Selen- und Tellurverbindungen des Amyls sind noch nicht näher untersucht *).

Schwefligsäure-Amyläther **) $(\Theta_5H_{11})_2S\Theta_3$ entsteht durch Einwirkung von Chlorthyonyl oder von Halbchlorschwefel auf Amylalkohol als zwischen 220° und 250° siedende Flüssigkeit erhalten.

Schwefligsäure-Amyläthyläther $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S\Theta_3$ entsteht bei Einwirkung von Aethylsulfurylchlorid (§. 676) auf Amylalkohol, er siedet zwischen 210°—225°.

Amylschwefelsäure $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\ H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$, entsteht beim Vermischen von Amylalkohol mit Schwefelsäure, es findet dabei starke Erhitzung statt und die Mischung färbt sich roth oder braun. Man lässt das Gemisch, zweckmässig unter öfterem Erwärmen, längere Zeit stehen und reinigt die gebildete Säure nach der bei Aethyl schwefelsäure angegebenen Methode.

Die Amylätherarten der phosphorigen Säure sind sämmtlich dargestellt:

Amylphosphorige Säure.	Biamylphosphorige Säure.	Phosphorigsäure-Amyläther.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\ \Theta_5H_{11}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\ (\Theta_5H_{11})_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\ (\Theta_5H_{11})_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Man erhält diese drei Verbindungen bei Einwirkung von Phosphorchlorür auf Amylalkohol, den neutralen Aether zweckmässiger, indem man statt des Amylalkohols Natriumamylat anwendet.

Von den Amylverbindungen der Phosphorsäure sind nur die beiden sauren Aetherarten bekannt:

Amylphosphorsäure.	Biamylphosphorsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ \Theta_5H_{11}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\Theta\\ (\Theta_5H_{11})_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Die Amylphosphorsäure entsteht beim Mischen von Phosphorsäurehydrat mit Amylalkohol, sie ist zweibasisch (Guthrie); die Biamylphosphorsäure wird als Hauptproduct bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Amylalkohol gebildet (Fehling).

*) Vgl. Wöhler u. Dean, Ann. Chem. Pharm. XCVII. 1.

**) Vgl. Carius, Ann. Chem. Pharm. CXI. 98, 103 und Carius und Fries, Ann. Chem. Pharm. CIX. 5.

Der **Borsäure-Amyläther:** $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(\Theta_5H_{11})_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$ von Ebelmen wie die entsprechende Aethylverbindung erhalten, siedet bei 270° — 275°.

Der **Kieselsäure-Amyläther:** $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{Si}\\(\Theta_5H_{11})_4\end{matrix}\right\}\Theta_4$ siedet bei 322° — 325°.

Caproylverbindungen.

Das **Radical Caproyl:** $\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{13}\\\Theta_6H_{13}\end{matrix}\right\}$ wurde 1850 von Brazier und Gossleth durch elektrolytische Zersetzung der Oenanthylsäure erhalten. Nach Williams findet es sich unter den Destillationsproducten der Boghead-Cannelkohle (vgl. §. 691). Es siedet bei 202°. 696.

Zwei intermediäre Radicale, das **Methyl-Caproyl:** $\left.\begin{matrix}\Theta\,H_3\\\Theta_6H_{13}\end{matrix}\right\}$, (siedet bei etwa 85°) und das **Butyl-Caproyl:** $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\\Theta_6H_{13}\end{matrix}\right\}$ (siedet bei 155°) hat Wurtz 1855 durch Elektrolyse eines Gemenges von önanthylsaurem Kali mit essigsaurem Kali und resp. mit baldriansaurem Kali erhalten.

Der **Caproylalkohol** wurde 1853 von Faget *) in dem Fuselöl des aus Weintrebern bereiteten Branntweins aufgefunden. Er findet sich, nachdem der Butylalkohol und der Amylalkohol abdestillirt sind, in dem schwerer flüchtigen Antheil und wird durch Destillation und getrenntes Auffangen des bei 148°—154° übergehenden Theiles gewonnen. Er wird durch erhitztes Kali unter Wasserstoffentwicklung in **Capronsäure** umgewandelt und gibt mit Schwefelsäure **Caproylschwefelsäure.**

In dem bei höherer Temperatur siedenden Antheil desselben Fuselöls vermuthet Faget noch den **Oenanthylalkohol:** $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_{15}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ und den **Caprylalkohol:** $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{17}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Caprylverbindungen (Oenanthylverbindungen).

Bouis **) entdeckte 1851 indem er **Ricinusöl** oder **Ricinölsäure** mit Kalihydrat destillirte eine neue Alkoholart, von welcher er es anfangs unentschieden liess, ob sie **Caprylalkohol:** $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{17}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ oder **Oenanthylalkohol:** $\left.\begin{matrix}\Theta_7H_{15}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ sei, die er aber später bei genauerer 697.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXVIII 325.

) **Literatur: **Bouis:** Jahresber. 1851. 445; 1854. 581; 1855. 512, 525. — **Moschnin:** Jahrb. 1853. 505. — **Railton:** 1853. 507. — **Wills:** 1853. 508. — **Cahours:** 1854. 484. — **Squire:** 1854. 485, 583. — **Limpricht:** 1855. 511. — **Malaguti:** 1856. 579. — **Städeler:** 1857. 359. — **Dachauer:** 1858. 305.

Untersuchung des im Grossen dargestellten Productes bestimmt als Caprylalkohol erkannte.

Die Untersuchungen von Moschnin, Cahours, Squire und Dachauer führten ebenfalls zu dem Resultat, dass der neue Alkohol Caprylalkohol sei; dagegen kamen Railton, Wills und Städeler zu dem Resultat, die Substanz sei Oenanthylalkohol.

Es muss auffallen, dass die Untersuchungen verschiedener Chemiker über ein auf dieselbe Weise dargestelltes Product zu so verschiedenen Resultaten führten und es liegt die Vermuthung nahe, dass aus Ricinusölen von verschiedenem Ursprung oder auch, dass aus demselben Ricinusöl bei verschiedener Behandlung bald der eine, bald der andere Alkohol erhalten werde. Indessen erhielt Bouis bei zahlreichen Versuchen, die mit dem im Grossen dargestellten Product aus Ricinusöl von Frankreich, Amerika und Deutschland angestellt wurden, stets nur Caprylalkohol und niemals Oenanthylalkohol, und es spricht ferner der Umstand, dass die von den verschiedenen Chemikern untersuchten Substanzen einen gleichen oder sehr nahe gleichen Siedepunkt zeigten, dafür, dass stets eine und dieselbe Alkoholart bearbeitet wurde. Bemerkenswerth ist dabei noch, dass die Siedepunkte des Alkohols und seiner verschiedenen Derivate sämmtlich niedriger beobachtet wurden, als man es bei den innerhalb der Alhoholgruppe stattfindenden Siedepunktsregelmässigkeiten für die Caprylverbindungen erwarten sollte.

Im Nachfolgenden sind diese Verbindungen als Caprylverbindungen beschrieben.

698. **Caprylalkohol:** $\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{17}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Der Caprylalkohol entsteht bei Zersetzung der Ricinölsäure mit Kalihydrat; diese spaltet sich unter Wasserstoffentwicklung in Fettsäure und Caprylalkohol.

$$\underset{\text{Ricinölsäure.}}{\Theta_{18}H_{34}\Theta_3} + 2KH\Theta = \underset{\text{Fettsaures Kali.}}{\Theta_{10}H_{16}K_2\Theta_4} + \underset{\text{Caprylalkohol.}}{\Theta_8H_{18}\Theta} + H_2$$

Darstellung. Man destillirt Ricinusöl (2 Th.) mit festem Kalihydrat oder man erhitzt das aus dem Ricinusöl durch Verseifen gewonnene ricinölsaure Kali in einer kupfernen Retorte. Aus dem Destillat wird, zweckmässig nach wiederholter Rectification über festes Kalihydrat, der Caprylalkohol durch fractionirte Destillation abgeschieden. Man erhält $^1/_5 - ^1/_4$ vom Gewicht des Ricinusöls. Bei rasch geleiteter Destillation bestehen die flüchtigen Zersetzungsproducte fast ausschliesslich aus Caprylalkohol, wird langsam erhitzt, so entsteht neben diesem und bisweilen fast ausschliesslich ein Körper, den man anfangs für Caprylaldehyd ($\Theta_8H_{16}\Theta$) hielt, später für Methyl-Oenanthon: $\Theta_7H_{13}(\Theta H_3)\Theta$ erkannte.

Der Caprylalkohol ist eine farblose Flüssigkeit von angenehm ätherartigem Geruch. Er siedet bei 178°, ist unlöslich in Wasser, mit Alkohol und Aether mischbar. Er löst Kalium und Natrium unter Wasserstoffentwicklung auf; gibt beim Erhitzen mit Schwefelsäure oder geschmolzenem Chlorzink Caprylen: Θ_8H_{16}; und wird von Salpetersäure beim Kochen oxydirt, unter Bildung weiter gehender Oxydationsproducte (Buttersäure, Pimelinsäure, Lipinsäure, Bernsteinsäure etc.).

Beim Mischen des Caprylalkohols mit Schwefelsäure entsteht **Caprylschwefelsäure**: $\left.\begin{matrix}C_8H_{17}\\H\end{matrix}\right\}SO_4$; bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid entsteht **Caprylchlorid**: $C_8H_{17}Cl$ (Sied. 175°); durch Einwirkung von Brom oder Jod und Phosphor wird **Caprylbromid** und **Capryljodid** erhalten, welches bei etwa 200° unter theilweiser Zersetzung ins Sieden kommt Durch Einwirkung des Jodids auf Schwefelkalium wird **Caprylsulfid**, durch Einwirkung auf salpetersaures Silberoxyd der **Salpetersäure-Capryläther** erhalten, der bei 80° unter theilweiser Zersetzung siedet. Durch Einwirkung von Natrium auf Caprylchlorid entsteht in der Kälte **Capryl** $(C_8H_{17})_2$, beim Erhitzen **Caprylen**; vorher wird eine blaue Verbindung erzeugt, die Bouis für $C_8H_{15}Na$, NaCl hält. Der **Capryläther** entsteht durch Einwirkung von Caprylchlorid auf die Natriumverbindung des Caprylalkohols, er ist bis jetzt nicht rein erhalten worden.

Durch Einwirkung von Methyljodid, Aethyljodid und Amyljodid auf die Natriumverbindung des Caprylalkohols hat Wills drei intermediäre Aether erhalten (als Oenanthylverbindungen beschrieben).

Methyl-Capryläther.	Aethyl-Capryläther.	Amyl-Capryläther.
sied. 161°.	sied. 177°.	sied. 220°.
$\left.\begin{matrix}CH_3\\C_8H_{17}\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_2H_5\\C_8H_{17}\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_8H_{17}\end{matrix}\right\}O$.

Cetylverbindungen.

Cetylalkohol. Aethal. Cetyloxydhydrat: $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{33}\\H\end{matrix}\right\}O$. 699.

Der Cetylalkohol wurde 1823 von **Chevreul** entdeckt; **Dumas** und **Peligot** *) zeigten 1836 seine Analogie mit dem Aethylalkohol; in neuerer Zeit wurden seine Derivate noch wesentlich von **Fridau** **) untersucht. Der Cetylalkohol findet sich in Verbindung mit **Palmitinsäure**, als **Palmitinsäure-Cetyläther**: $\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}O$ (**Cetin**) im Wallrath, dem festen Bestandtheil des die Höhlen der Schädelknochen einiger Wale (Physeter, Delphinus etc.) erfüllenden Fettes. Zur Darstellung des Cetylalkohols muss das Cetin des Wallraths durch ein Alkali zersetzt (verseift) und der freigewordene Alkohol von der Palmitinsäure getrennt werden.

Man trägt in geschmolzenen Wallrath (2 Th.) festes Kalihydrat ein, oder man erhitzt den durch Waschen mit Alkohol von anhängendem Fett befreiten Wallrath längere Zeit mit höchst concentrirter Kalilauge auf 110° — 120. Man zersetzt die Masse direct, oder besser die durch Kochsalz aus der mit Wasser aufgeschlämmten Masse, ausgeschiedene Seife, mit Salzsäure oder Schwefelsäure. Das ausgeschiedene Fett (ein Gemenge von Cetylalkohol und Palmitinsäure) wird dann mit Kalkmilch gekocht, die gebildete Kalkseife getrocknet und mit Alkohol ausgezo-

*) Ann. Chem. Pharm. XIX. 290.

**) ibid. LXXXIII. 1.

gen. Der Cetylalkahol wird gelöst, palmitinsaurer Kalk bleibt zurück (Dumas und Peligot, Fridau). Zur Reinigung krystallisirt man den Cetylalkohol aus Aether um.

Heintz zieht vor, den Wallrath durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilösung zu verseifen, dann mit Chlorbarium zu fällen und zu filtriren. Die grösste Menge des palmitinsauren Baryts bleibt auf dem Filter; die Lösung wird eingedampft und der Rückstand mit Aether ausgezogen. Durch Verdunsten erhält man rohen Cetylalkohol, den man durch Umkrystallisiren aus Aether reinigt.

Der Cetylalkohol ist eine weisse feste krystallinische Masse, er ist geruch- und geschmacklos. Er schmilzt bei 49°—50° und erstarrt bei langsamen Erkalten in grossen Krystallblättern. Er kann ohne Zersetzung zu erleiden destillirt werden und verflüchtigt sich in geringer Menge beim Sieden mit Wasser. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether. Er brennt mit stark leuchtender Flamme.

Der Cetylalkohol ist, durch sein chemisches Verhalten vollständig als Alkohol charakterisirt. Er gibt beim Erhitzen mit Kalihydrat, oder zweckmässiger mit Kalikalk (220°—275°) unter Wasserstoffentwicklung palmitinsaures Kali:

Cetylalkohol. Palmitinsaures Kali.

$$\Theta_{16}H_{34}\Theta + KH\Theta = \Theta_{16}H_{31}K\Theta_2 + 2H_2$$

Durch Einwirkung wasserentziehender Substanzen, am besten bei Destillation mit Phosphorsäureanhydrid entsteht Ceten:

Cetylalkohol. Ceten.

$$\Theta_{16}H_{34}\Theta = \Theta_{16}H_{32} + H_2\Theta$$

Kalium und Natrium wirken beim Erwärmen auf Cetylalkohol ein, unter Wasserstoffentwicklung entsteht Kalium- oder Natriumcetylat. (Aethalnatrium).

700. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Cetylalkohol (bei Erwärmen im Wasserbad) entsteht Cetylschwefelsäure, die in freiem Zustande nicht untersucht ist, aber ein leicht krystallisirendes Kalisalz bildet: $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}\\K\end{matrix}\right\}S\Theta_4$. Das Cetylchlorid: $\Theta_{16}H_{33}.Cl$, durch Destillation von Cetylalkohol mit Phosphorsuperchlorid erhalten, ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die fast ohne Zersetzung zu erleiden destillirt werden kann. Cetylbromid, durch Erwärmen von Cetylalkohol mit Brom und Phosphor im Wasserbad erhalten, ist eine feste weisse Substanz, die bei 15° schmilzt. Das Cetyljodid erhält man durch Eintragen von Jod und Phosphor in geschmolzenen Cetylalkohol (bei 100°—120°), es ist ein weisser, fester Körper, der bei 22° schmilzt, nicht destillirt werden kann und sich, besonders leicht bei Einwirkung des Lichtes unter Freiwerden von Jod zersetzt. Es wird beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd und leichter noch mit feuchtem Silberoxyd (schon unter 100°) angegriffen und in Cetylalkohol übergeführt. Cetyloxyd, Cetyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}\\\Theta_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}\Theta$, durch Erhitzen von Aethalnatrium mit Cetyljodid auf 100° erhalten, krystallisirt aus Alkohol oder Aether in glänzenden Blättchen; es schmilzt

bei 54⁰ und siedet bei etwa 300⁰. — Cetylsulfid: $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}\\ \Theta_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}S$ wird durch längeres Kochen von Cetylchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfid dargestellt; es krystallisirt, schmilzt bei 57⁰ und erstarrt bei 54⁰ krystallinisch. — Cetylsulfhydrat, Cetylmercaptan: $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}\\ H\end{matrix}\right\}S$, in derselben Weise aus Kaliumsulfhydrat und Cetyljodid gewonnen, schmilzt bei 50⁰,5 und erstarrt bei 44⁰, es ist ebenfalls krystallisirbar.

Durch Einwirkung von Cetyljodür auf Ammoniak hat Fridau Tricetylamin (vgl. §. 711), und die Einwirkung auf Anilin auch Cetylderivate des Anilins erhalten. (Siehe Anilin.)

Nach Untersuchungen von Heintz *) entsteht, wenn man rohen Cetylalkohol oder auch, wenn man den in Alkohol löslicheren Theil des Cetylalkohols (d. h. das, was bei wiederholtem Umkrystallisiren in den Mutterlaugen bleibt) mit Kalikalk auf 275⁰ — 280⁰ erhitzt nicht reine Palmitinsäure, sondern ein Gemenge von: Laurostearinsäure: $\Theta_{12}H_{24}\Theta_2$, Myristinsäure: $\Theta_{14}H_{28}\Theta_2$, Palmitinsäure: $\Theta_{16}H_{32}\Theta_2$ und Stearinsäure: $\Theta_{18}H_{36}\Theta_2$. Heintz nimmt an, jede dieser Säuren entstünde aus einem entsprechenden Alkohol von gleichviel Kohlenstoffatomen und der Wallrath enthielte ausser Cetylalkohol (Aethal) noch drei andere Alkoholarten: 701.

Lethal	$\Theta_{12}H_{26}\Theta$
Methal	$\Theta_{14}H_{30}\Theta$
Aethal	$\Theta_{16}H_{34}\Theta$
Stethal	$\Theta_{18}H_{38}\Theta$

Cerylverbindungen.

Cerylalkohol, Cerotin: $\left.\begin{matrix}\Theta_{27}H_{55}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. Von Brodie **) 1848 entdeckt. 702.

Der Cerylalkohol bildet in Verbindung mit Cerotinsäure als Cerotinsäure-Ceryläther das Chinesische Wachs; eine Wachsart, die von China aus als feste, grosskrystallinische, dem Wallrath sehr ähnliche, aber etwas festere und schwach gelb gefärbte Masse, in den Handel gebracht wird und wahrscheinlich wie das Bienenwachs das Werk eines Insektes ist.

Zur Darstellung des Cerylalkohols wird das chinesische Wachs mit festem Kalihydrat verseift, die Seife in heissem Wasser gelöst und mit Chlorbarium gefällt. Der Niederschlag, ein Gemenge von Cerylalkohol und cerotinsaurem Baryt, wird abfiltrirt, getrocknet und mit Alkohol ausgezogen. Der alkoholische Auszug lässt beim Verdampfen Cerylalkohol, der durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Aether gereinigt wird.

Der Cerylalkohol ist eine weisse krystallinische Substanz, die bei 79⁰ schmilzt. Beim Destilliren geht ein Theil unverändert über, ein anderer Theil liefert unter Austritt von Wasser Ceroten:

*) Ann. Chem. Pharm. XCII. 299.

**) ibid. LXVII. 199.

Cerylalkohol.		Ceroten.		
$\Theta_{27}H_{56}\Theta$	$=$	$\Theta_{27}H_{54}$	$+$	$H_2\Theta$

Erhitzt man Cerylalkohol mit Kalikalk, so wird unter Entwicklung von Wasserstoff Cerotinsäure gebildet.

Cerylalkohol.				Cerotinsaures Kali.		
$\Theta_{27}H_{56}\Theta$	$+$	$KH\Theta$	$=$	$\Theta_{27}H_{53}K\Theta_2$	$+$	$2H_2$

Durch Einwirkung von Schwefelsäurehydrat auf Cerylalkohol entsteht eine weisse aus Aether krystallisirbare, in Wasser löslichen Substanz, deren Analyse (Θ und H) der Formel entspricht: $(\Theta_{27}H_{55})_2\Theta$, $S\Theta_4H_2$. — Durch Einwirkung von Chlor auf Cerylalkohol entsteht ein harzartiger Körper (dem Chloral analog), $\Theta_{27}H_{42}Cl_3\Theta$.

Myricylverbindungen.

704. Myricylalkohol *). Melissin. Melylalkohol: $\left.\begin{matrix}\Theta_{30}H_{61}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Wenn man aus Bienenwachs durch wiederholtes Auskochen mit Wasser alle Cerotinsäure auszieht, so bleibt ein bei 64^0 schmelzender Rückstand. Durch Lösen in Aether erhält man daraus krystallisirtes und bei 72^0 schmelzendes Myricin. Dieses ist Palmitinsäure-Myricyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{31}\Theta\\ \Theta_{30}H_{61}\end{matrix}\right\}\Theta$. Man kann aus ihm den Myricylalkohol bereiten, indem man mit festem Kalihydrat verseift, einen Barytniederschlag darstellt und dann mit Aether auszieht. Zweckmässiger verseift man mit alkoholischer Kalilauge, zersetzt die Seife, nach Abdampfen des Alkohols, durch Kochen mit Salzsäure und Wasser und löst das sich ausscheidende Fett in einer grossen Menge heissen Alkohols. Beim Erkalten fällt der Myricylalkohol aus, während Palmitinsäure in Lösung bleibt. Man reinigt durch Umkrystallisiren aus Aether oder Benzin.

Der Myricylalkohol ist eine feste Substanz von seideartigem Glanz. Er schmilzt bei 85^0 und erstarrt krystallinisch. Beim Erhitzen verflüchtigt sich ein Theil unzersetzt, ein anderer zerfällt in Wasser und einen festen Kohlenwasserstoff, wahrscheinlich Melen: $\Theta_{30}H_{60}$. Durch Einwirkung von Kalikalk auf Myricylalkohol entsteht Melissinsäure:

Myricyl-alkohol.				Melissinsaures Kali.		
$\Theta_{30}H_{62}\Theta$	$+$	$KH\Theta$	$=$	$\Theta_{30}H_{59}K\Theta_2$	$+$	$2H_2$

Schwefelsäure und Chlor wirken ähnlich wie auf Cerylalkohol.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXI. 147.

Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

[N . P . As . Sb . Bi .]
Atomgewicht: 14; 31; 75; 120; 208.

Die Verbindungen der Alkoholradicale mit den dreiatomigen Elementen der Stickstoffgruppe sind in den letzten Jahren Gegenstand besonders gründlicher Untersuchungen gewesen, durch welche nicht nur die chemische Natur dieser Elemente aufgeklärt, sondern gleichzeitig Licht verbreitet wurde über die Metall-haltigen Verbindungen der Alkoholradicale. Desshalb wird zweckmässig die Betrachtung dieser Verbindungen derjenigen, der in ihrer Zusammensetzung einfacheren Verbindungen mit Metallen vorausgeschickt. 704.

Die Elemente der Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth sind dreiatomig *); ihre einfachsten Verbindungen mit einatomigen Elementen besitzen die allgemeine Formel:

$$\overset{\prime\prime\prime}{R} . 3\overset{\prime}{R}$$

worin $\overset{\prime}{R}$ irgend ein atomiges Element (Wasserstoff oder Chlor etc.) oder auch ein einatomiges kohlenstoffhaltiges Radical sein kann.

*) Neben den chemischen Eigenschaften dieser Elemente, welche gerade bei den im Folgenden besprochenen organischen Verbindungen besonders deutlich hervortreten, sprechen auch die Dampfdichten aller bis jetzt untersuchten flüchtigen Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe für die Ansicht, dass diese Elemente dreiatomig sind.

Im Folgenden sind die durch den Versuch ermittelten Dampfdichten solcher Verbindungen mit den (nach §. 406) berechneten zusammengestellt:

		Dampfdichte gefunden.	Dampfdichte berechnet.
Ammoniak	NH_3	0.589	0.588
Phosphorwasserstoff	PH_3	1.19	1.14
Phosphorchlorid	PCl_3	4.87	4.76
Arsenwasserstoff	AsH_3	2.69	2.70
Arsenchlorid	$AsCl_3$	6.30	6.97
Arsenjodid	AsJ_3	16.10	15.78
Antimonchlorid	$SbCl_3$	7.80	7.83
Wismuthchlorid	$BiCl_3$	11.35	10.89
Phosphoroxychlorid	$P\Theta Cl_3$	5.29	5.31
Phosphorsulfochlorid	$PSCl_3$	5.87	5.86
—	—		
Salmiak	NH_4Cl	0.89	1.81
Bromwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff	PH_4Br	1.90	3.98

Diese einfachsten Verbindungen besitzen die Eigenschaft, sich durch moleculare Aneinanderlagerung noch mit zwei einatomigen Elementen (RR) vereinigen zu können zu Verbindungen von der Formel:

$$\overset{'''}{R} . 5\overset{'}{R} = \overset{'''}{R} . 3\overset{'}{R} + 2\overset{'}{R}$$

Die so erzeugten Verbindungen sind nur in festem oder flüssigem Zustand beständig, beim Uebergang in den gasförmigen Zustand zerfallen die aneinandergelagerten Molecüle zu zwei getrennten Molecülen.

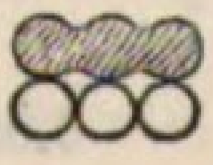
		Dampfdichte	
		gefunden.	berechnet.
Jodwasserstoffsaurer Phosphorwasserstoff	PH_4J	2.77	5.51
Phosphorsuperchlorid	PCl_5	3.65	7.21
Ammoniumsulfhydrat	NH_4SH	0.88	1.76
Cyanammonium	NH_4Cy	0.77	1.52

Man sieht, dass die Verbindungen der Elemente der Stickstoffgruppe mit drei einatomigen Elementen sämmtlich normale Dämpfe bilden (2 Vol. Dampf entsprechend); dass dagegen alle Verbindungen mit 5 Atomen einatomiger Elemente eine anomale Dampfdichte zeigen (4 Vol. Dampf entsprechend) und so zu der Annahme berechtigen, ihr Dampf sei ein Gemenge von zwei Dämpfen; eine Annahme, die noch dadurch an Wahrscheinlichkeit gewinnt, dass mehrere hierher gehörende Verbindungen, namentlich Antimonsuperchlorid ($SbCl_5$) und Phosphorsuperbromid (PBr_5) sich durch Einwirkung der Wärme leicht und zwar bei Temperaturen zersetzen, die niedriger sind als die Siedepunkte des entstehenden Antimonchlorids und Phosphorbromids. — Die Verbindungen mit 3 Atomen einatomiger und einem Atom eines zweiatomigen Elementes ($P\Theta Cl_3$, $PSCl_3$) zeigen wieder normale Dampfdichten, während das Ammoniumsulfhydrat wieder 4 Volumen entspricht.

Von den kohlenstoffhaltigen Verbindungen sind alle diejenigen, welche den Substanzen der ersten Hälfte der obigen Tabelle entsprechen, ohne Zersetzung flüchtig und liefern normalen Dampf. Diejenigen dagegen, welche den unorganischen Verbindungen mit anomalem Dampf entsprechen, zersetzen sich, wie dies in vielen Fällen bestimmt nachgewiesen ist, beim Erhitzen in zwei Molecüle.

Alles dies (zusammengenommen mit dem übrigen chemischen Verhalten) führt zu der Ansicht, dass die Elemente der Stickstoffgruppe dreiatomig sind. Für die dem NH_3, PCl_3, $P\Theta Cl_3$ etc. entsprechenden Verbindungen ist dann eine Ursache des Zusammenhangs der Atome ersichtlich, für Substanzen wie Salmiak, Phosphorsuperchlorid, Ammoniumsulfhydrat dagegen nicht; die ersteren sind im Stand als Gasmolecüle zu fungiren, die letzteren nicht. Ein ausführlicheres Eingehen in diese Vorstellung mag durch die folgenden graphisch dargestellten Formeln der hierher gehörigen Verbindungen ersetzt werden:

Ammoniak, Phosphorchlorid etc.



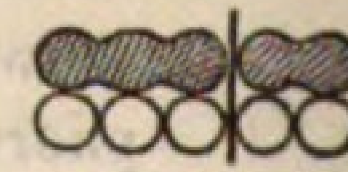
Phosphoroxychlorid.



Salmiak, Phosphorsuperchlorid.



Ammoniumsulfhydrat.



Es ist durch die chemische Individualität des dreiatomigen Elementes bedingt, ob es sich, zur Erzeugung einer dem Typ: $\overset{'''}{R} . 3\overset{'}{R}$ zugehörigen Verbindung, besonders leicht mit Wasserstoff oder mit Chlor vereinigt und ob die eine oder die andere Verbindung beständiger ist. So ist für den Stickstoff nur die Wasserstoffverbindung (NH_3) mit Sicherheit bekannt, für das Wismuth kennt man nur die Chlorverbindung ($BiCl_3$). Für die drei zwischen liegenden Elemente (Phosphor, Arsen und Antimon) kennt man die Chlor- und die Wasserstoffverbindungen; aber diese Elemente besitzen eine entschieden vorwiegende Neigung sich mit Chlor zu verbinden und die Wasserstoffverbindungen sind um so weniger beständig je mehr sich das dreiatomige Element in seiner chemischen Natur und durch sein Atomgewicht dem Wismuth nähert. 705.

Für alle diese Elemente können die $3\overset{'}{R}$ der Verbindung $\overset{'''}{R} . 3\overset{'}{R}$ durch Alkoholradicale ersetzt sein; und man kann die so entstandene Verbindung dann entweder mit den Wasserstoff- oder mit den Chlorverbindungen vergleichen.

Man kann z. E. sagen, das Triäthylamin ist Ammoniak, in welchem die 3 At. H, das Triäthylarsin ist Arsenchlorür, in welchem die 3 At. Cl durch das Radical Aethyl vertreten sind:

Ammoniak	NH_3	Arsenchlorür	$AsCl_3$
Triäthylamin	$N(\Theta_2H_5)_3$	Triäthylarsin	$As(\Theta_2H_5)_3$

Es ist ferner von der chemischen Individualität des dreiatomigen Elementes abhängig, mit welcher nach der Formel $\overset{'}{R}\overset{'}{R}$ zusammengesetzten Substanz die Verbindung $\overset{'''}{R} . 3\overset{'}{R}$ besonders leicht zusammentritt. So vereinigt sich das Ammoniak mit ausnehmender Leichtigkeit mit: HCl, HBr und HJ, dagegen nicht mit ClCl. Der Phosphorwasserstoff verbindet sich weit weniger leicht mit Wasserstoffsäure und nur mit HBr und HJ; dem Arsenwasserstoff geht die Fähigkeit sich mit einer Wasserstoffverbindung zu vereinigen völlig ab. Umgekehrt vereinigt sich Phosphorchlorür (PCl_3) leicht mit Cl_2; dagegen nicht mit HCl. 706.

In den nach der Formel: $\overset{'''}{R} . 3\overset{'}{R}$ zusammengesetzten Verbindungen der Alkoholradicale tritt derselbe Einfluss der individuellen Natur des dreiatomigen Elementes zu Tage. Das Triäthylamin: $N(\Theta_2H_5)_3$ verbindet sich leicht mit HCl aber nicht mit Cl_2; das Triäthylarsin: $As(\Theta_2H_5)_3$ und Triäthylstibin: $Sb(\Theta_2H_5)_3$ vereinigen sich leicht mit Cl_2 aber nicht mit HCl; das Triäthylphosphin hält zwischen beiden die Mitte, es ist fähig direct mit HCl und ebensowohl mit Cl_2 zusammenzutreten.

Alle diese Verbindungen der Alkoholradicale ($\overset{'''}{R} . 3\overset{'}{R}$) sind fähig mit Chloriden der Alkoholradicale sich zu vereinigen zu Verbindungen von der Formel:

$$\overset{'''}{R}, 3\overset{'}{R} . \overset{'}{R}Cl$$

(worin $\overset{'}{R}$ ein einatomiges Alkoholradical bedeutet). Z. B.:

Teträthylammonium-jodid.	Teträthylphosphoniumchlorid.	Teträthylstiboniumchlorid.
$N(C_2H_5)_3 . (C_2H_5)Cl$	$P(C_2H_5)_3 . (C_2H_5)Cl$	$Sb(C_2H_5)_3 . (C_2H_5)Cl$.

Die so erhaltenen Verbindungen zersetzen sich beim Erhitzen in $\overset{\prime}{R}$, $3\overset{\prime}{R}$ und $\overset{\prime}{R}Cl$, und unterstützen so die S. 444 Anm. ausgesprochene Ansicht, dass die entsprechend zusammengesetzten unorganischen Verbindungen (NH_3,HCl; PCl_5 etc.), wie dies der anomalen Dampfdichte wegen schon wahrscheinlich scheint, gemischte Dämpfe bilden.

707. Einzelne der nach der Formel: $\overset{\prime\prime\prime}{R} . 3\overset{\prime}{R}$ zusammengesetzten Verbindungen besitzen die Fähigkeit sich — ebenso wie sie mit 2 At. einatomiger Elemente zu Verbindungen $\overset{\prime\prime\prime}{R} . 3\overset{\prime}{R} + 2\overset{\prime}{R}$ zusammentreten — so auch mit 1 Atom eines 2atomigen Elementes zu vereinigen. So verbindet sich das Phosphorchlorür: PCl_3 direct mit Sauerstoff zu Phosphoroxychlorid: $PCl_3\Theta$ (Brodie) und ebenso direct mit Schwefel zu Phosphorsulfochlorid: PCl_3S (Kekulé), und diese Eigenschaft findet sich bei den demselben Typus zugehörigen Verbindungen der Alkoholradicale wieder. Dabei tritt wiederum der Einfluss der chemischen Individualität des dreiatomigen Elementes hervor; dieselben Verbindungen, die sich direct mit Cl_2 zu vereinigen im Stande sind, treten auch direct mit Θ oder S zusammen. Man hat z. B.:

Triäthylphosphinoxyd.	Triäthylphosphinsulfid.	Triäthylarsinoxyd.	Triäthylstibinoxyd.
$P(C_2H_5)_3\Theta$	$P(C_2H_5)_3S$	$As(C_2H_5)_3\Theta$	$Sb(C_2H_5)_3\Theta$

Die Stickstoffverbindungen dagegen besitzen diese Fähigkeit nicht.

Diese Verbindungen sind wahrscheinlich wie das Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid ohne Zersetzung flüchtig und bilden normale Dämpfe (vgl. S. 444 Anm.).

708. Es sind seither nur diejenigen dem Typus: $\overset{\prime\prime\prime}{R} . 3\overset{\prime}{R}$ zugehörigen Verbindungen der Alkoholradicale besprochen worden, in welchen die drei Atome R durch Alkoholradicale vertreten sind. Man kennt für den Stickstoff Verbindungen, in welchen 1 oder 2 Atome Wasserstoff enthalten sind, während die andern (2 oder 1 At.) durch Alkoholradicale vertreten sind:

Ammoniak.	Aethylamin.	Diäthylamin.	Triäthylamin.
$N\begin{cases}H\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_5\\H\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\H\end{cases}$	$N\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$

Diese Verbindungen zeigen denselben chemischen Charakter, sie verhalten sich dem Ammoniak völlig analog. Entsprechende Verbindun-

gen sind für die übrigen Elemente der Stickstoffgruppe bis jetzt nicht bekannt; vielleicht nur, weil die Reactionen, durch welche sie erzeugt werden könnten, noch nicht bearbeitet worden sind.

Für das Arsenik kennt man andererseits Verbindungen, in welchen neben den Alkoholradicalen noch Chlor enthalten ist, die sich zusammen zu $3\overset{\prime}{R}$ ergänzen:

Arsenchlorür.	Arsenmono-methylchlorid.	Arsenbimethyl-chlorid.	Arsentrimethyl.
$AsCl_3$	$As(\Theta H_3)Cl_2$	$As(\Theta H_3)_2Cl$	$As(\Theta H_3)_3$

Diese Substanzen verhalten sich dann wie Choride zusammengesetzter Radicale, deren Basicität durch die Anzahl der Chloratome bedingt und ausgedrückt ist (vgl. §. 297).

Stickstoffbasen der Alkoholradicale.

Die Stickstoffbasen der Alkoholradicale entsprechen in ihrer chemi- 709.
schen Natur vollständig dem Ammoniak und seinen Verbindungen. Sie werden daher zweckmässig mit diesen verglichen, das heisst auf das Ammoniak und Ammoniakverbindungen als Typen bezogen.

Man kennt Verbindungen die als Ammoniak betrachtet werden können, in welchen 1 At. H durch ein Alkoholradical ersetzt ist. **Aminbasen**, primäre Ammoniakbasen *).

Ferner solche, die als Ammoniak angesehen werden können, in welchem 2 At. H durch Alkoholradicale vertreten sind. **Imidbasen**, secundäre Ammoniakbasen.

Weiter solche, die man als Ammoniak ansehen kann, in welchen 3 At. H durch Alkoholradicale ersetzt sind. **Nitrilbasen**, tertiäre Ammoniakbasen und

*) Man sieht leicht, dass diese jetzt allgemein herrschende Ansicht über die Natur der Aminbasen nur ein anderer, aber einer weiteren Ausdehnung fähiger Ausdruck für die früher von Liebig ausgesprochene Ansicht ist, welche viele stickstoffhaltige Basen als Verbindungen von Amid ($Ad = NH_2$) mit einem Radical betrachtet. Es ist von besonderem Interesse, dass Liebig, von dieser Ansicht ausgehend und zehn Jahre vor der Entdeckung der Aminbasen, schon die Vermuthung aussprach, dass es möglicherweise gelingen werde, Verbindungen der Alkoholradicale mit Amid darzustellen, z. B.:

$$Ad + Ae = NH_2 + C_4H_5$$

und dass diese Verbindungen basische Eigenschaften besitzen, d. h. sich dem Ammoniak ähnlich verhalten müssten (vgl. Handwörterbuch. 2. Aufl. II. 661).

endlich Substanzen, die dem Ammoniakoxydhydrat entsprechen und an der Stelle von 4 At. H Alkoholradicale enthalten. **Ammoniumbasen** *).

Man hat also:

	Typus: NH_3 [Ammoniakbasen]			Typus: $\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$
	Aminbasen.	Imidbasen.	Nitrilbasen.	Ammoniumbasen.
allgemeine Formel.	$N\left\{\begin{matrix}C_nH_{2n+1}\\H\\H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}\Theta_nH_{2n+1}\\\Theta_nH_{2n+1}\\H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}\Theta_nH_{2n+1}\\\Theta_nH_{2n+1}\\\Theta_nH_{2n+1}\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}N(\Theta_nH_{2n+1})_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$
als Beispiel.	$N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right.$ Aethylamin.	$N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ Diäthylamin.	$N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right.$ Triäthylamin.	$\left.\begin{matrix}N(\Theta_2H_5)_4\\N\end{matrix}\right\}\Theta$ Teträthylammoniumoxydhydrat.

710. Alle diese Basen bilden dem Chlorammonium entsprechende salzartige **Verbindungen**:

	Typus: NH_4Cl			
allgemeine Formel.	$N(\Theta_nH_{2n+1})H_3Cl$	$N(\Theta_nH_{2n+1})_2H_2Cl$	$N(\Theta_nH_{2n+1})_3HCl$	$N\Theta_nH_{2n+1})_4Cl$
als Beispiel.	$N(\Theta_2H_5)H_3Cl$ Aethylammoniumchlorid.	$N(\Theta_2H_5)_2H_2Cl$ Diäthylammoniumchlorid.	$N(\Theta_2H_5)_3HCl$ Triäthylammoniumchlorid.	$N(\Theta_2H_5)_4Cl$ Teträthylammoniumchlorid.

Diese Chloride (und die entsprechenden andern Salze) zeigen bei allen **Salzzersetzungen** — gleichviel ob 1, 2, 3 oder 4 At. H durch Alkoholradicale vertreten sind — ein völlig gleiches und dem Ammoniumchlorid vollständig analoges Verhalten. Sie tauschen nämlich eine dem Ammonium entsprechende Gruppe, die dabei das Verhalten eines einatomigen Metalls zeigt, gegen andere einatomige Metalle oder auch gegen 1 At. H um. Sobald man aber durch eine stärkere Base (Kalihydrat, Silberoxyd etc.) die organische Base in Freiheit setzt, zeigen die den verschiedenen Gruppen zugehörigen Stickstoffbasen eine bemerkenswerthe Verschiedenheit des Verhaltens.

*) Die Aminbasen wurden 1848 von Wurtz, die Imidbasen und Nitrilbasen 1849 und die Ammoniumbasen 1851 von Hofmann entdeckt.

Die Chloride der Ammoniakbasen (Amin-, Imid- und Nitrilbasen) werden, wie das Ammoniumchlorid von Kalihydrat leicht angegriffen und es wird dabei eine flüchtige, dem Ammoniak entsprechende Base in Freiheit gesetzt.

Man hat also:

Ammonium-chlorid.		Kalihydrat.		Kalium-chlorid.		Ammoniak.		Wasser.
NH_4Cl	+	$KH\Theta$	=	KCl	+	NH_3	+	$H_2\Theta$

und ebenso:

Aethylammonium-chlorid.						Aethylamin.		
$N(\Theta_2H_5)H_3Cl$	+	$KH\Theta$	=	KCl	+	$N(\Theta_2H_5)H_2$	+	$H_2\Theta$

Die Chloride, Jodide etc. der Basen der vierten Gruppe (Ammoniumbasen) werden dagegen durch Kalihydrat nicht angegriffen; setzt man zu ihrer wässrigen Lösung Silberoxyd, so entsteht Silberchlorid oder Jodid und eine stark kaustische Lösung, welche eine dem Kalihydrat (oder dem hypothetischen Ammoniumoxydhydrat) entsprechende Base enthält.

Die Zersetzung ist also analog derjenigen des Kaliumchlorids mit Silberoxyd:

Kaliumchlorid.						Kalihydrat.
KCl	+	$AgH\Theta$	=	$AgCl$	+	$\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta$
Teträthylammoniumchlorid.						Teträthylammoniumoxydhydrat.
$N(\Theta_2H_5)_4Cl$	+	$AgH\Theta$	=	$AgCl$	+	$\left.\begin{matrix}N(\Theta_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Sie ist verschieden von der Zersetzung, welche Ammoniumchlorid und die Chloride der Ammoniakbasen durch Silberoxyd erleiden. Bei diesen zerfällt die durch doppelten Austausch entstehende dem Typus: $H_2\Theta$ zugehörige Verbindung sofort in Wasser und Ammoniak oder eine dem Ammoniak entsprechende Base. Bei dem Teträthylammoniumchlorid dagegen bleibt die dem Typus: $H_2\Theta$ zugehörige Verbindung bestehen.

Man sieht also, dass in dem Ammoniak 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt werden können, ohne dass dadurch der Charakter des Ammoniaks verloren geht. So zwar, dass die Atomgruppe, welche in den Salzen die Stelle eines einatomigen Metalles vertritt, mit ausnehmender Leichtigkeit unter Bildung eines Ammoniaks zerfällt. Wird dagegen ein viertes Alkoholradical zugefügt, so gewinnt diese

Gruppe (das Ammonium) an Beständigkeit; ihre dem Wassertyp zugehörige Verbindung kann isolirt werden ohne Zersetzung zu erleiden. Für das Verhalten der Ammoniakbasen ist also die Ammoniaktheorie ein einfacher Ausdruck; das Verhalten der Ammoniumbasen dagegen wird vollständiger durch die Ammoniumtheorie ausgedrückt.

711. Im Folgenden sind die bis jetzt bekannten Stickstoffbasen der Alkoholradicale zusammengestellt:

	Ammoniakbasen.			Ammoniumbasen.
	Amidbasen.	Imidbasen.	Nitrilbasen.	
Methylbasen.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3\\H\\H\end{array}\right.$ sied. unter 0° Methylamin.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3\\\Theta H_3\\H\end{array}\right.$ Dimethylamin.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3\\\Theta H_3\\\Theta H_3\end{array}\right.$ sied. 4°—5° Trimethylamin.	$\left.\begin{array}{r}N(\Theta H_3)_4\\H\end{array}\right\}\Theta$ Tetramethylammoniumhydrat.
intermediär				$\left.\begin{array}{r}N(\Theta H_3)(\Theta_2H_5)_3\\H\end{array}\right\}\Theta$ Methyltriäthylammoniumhydrat.
Aethylbasen.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\H\\H\end{array}\right.$ sied. 18°,7 Aethylamin.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\H\end{array}\right.$ sied. 57° Diäthylamin.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{array}\right.$ Triäthylamin.	$\left.\begin{array}{r}N(\Theta_2H_5)_4\\H\end{array}\right\}\Theta$ Teträthylammoniumhydrat.
intermediär			$N\left\{\begin{array}{l}\Theta H_3\\\Theta_2H_5\\\Theta_5H_{11}\end{array}\right.$ sied. 135° Methyl-Aethyl-Amyl-Amin.	$\left.\begin{array}{r}N(\Theta H_3)(\Theta_2H_5)_2(\Theta_5H_{11})\\H\end{array}\right\}\Theta$ Methyldiäthylamylammoniumhydrat.
intermediär			$N\left\{\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\\\Theta_5H_{11}\end{array}\right.$ sied. 154 Diäthylamylamin.	$\left.\begin{array}{r}N(\Theta_2H_5)_3(\Theta_5H_{11})\\H\end{array}\right\}\Theta$ Triäthylamylammoniumhydrat.
Amylbasen.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta_5H_{11}\\H\\H\end{array}\right.$ sied. 94° Amylamin.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta_5H_{11}\\\Theta_5H_{11}\\H\end{array}\right.$ sied. 170° Diamylamin.	$N\left\{\begin{array}{l}\Theta_5H_{11}\\\Theta_5H_{11}\\\Theta_5H_{11}\end{array}\right.$ sied. 257° Triamylamin.	$\left.\begin{array}{r}N(\Theta_5H_{11})_4\\H\end{array}\right\}\Theta$ Tetramylammoniumhydrat.

Man kennt ferner:

Butylamin $N\left\{\begin{matrix}\Theta_4H_9\\ H\\ H\end{matrix}\right.$ sied. 69°

Caprylamin $N\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_{13}\\ H\\ H\end{matrix}\right.$ sied. 170°

Aethylcaprylamin $N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_6H_{13}\\ H\end{matrix}\right.$

Tricetylamin $N\left\{\begin{matrix}\Theta_{16}H_{33}\\ \Theta_{16}H_{33}\\ \Theta_{16}H_{33}\end{matrix}\right.$ schmilzt 39°.

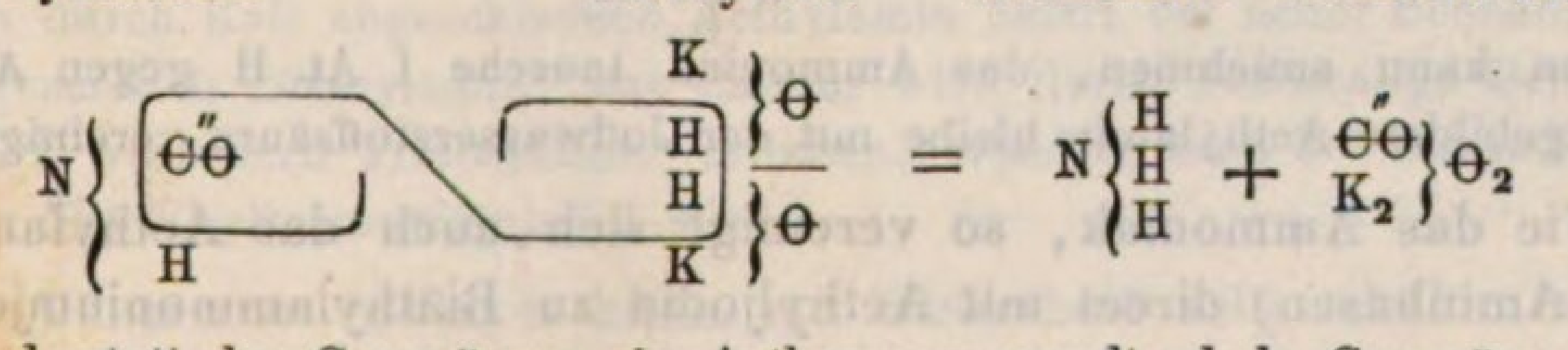
Bildung und Darstellung der Stickstoffbasen.

Die für die Theorie wichtigsten und zur Darstellung geeigneten Bildungsweisen sind die folgenden. 712.

I. Die Aether der Cyansäure und der Cyanursäure, und ebenso diejenigen Abkömmlinge des Harnstoffs, welche Alkoholradicale enthalten, zerfallen bei Einwirkung von Kalihydrat (Kochen mit Kalilauge) in Kohlensäure und eine Aminbase.

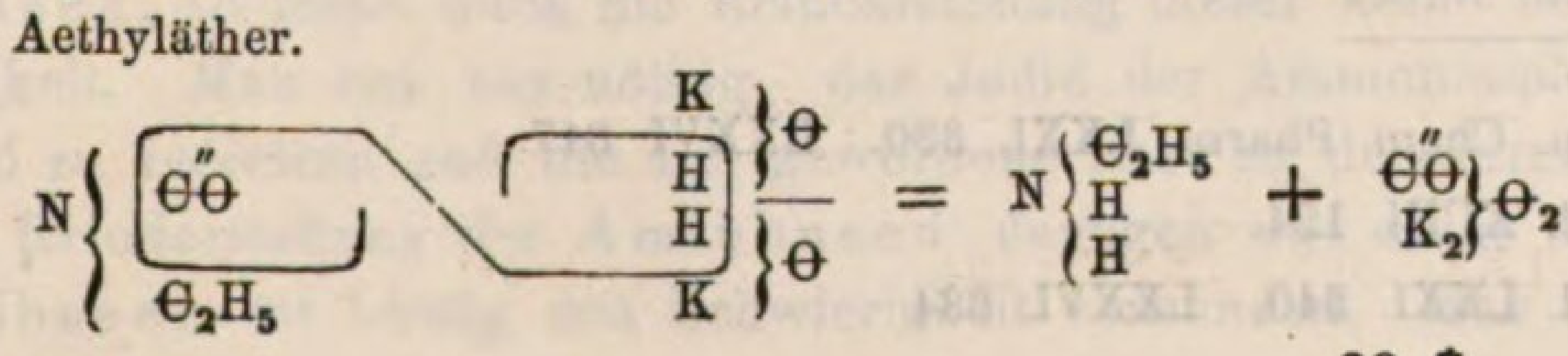
Es ist früher schon darauf aufmerksam gemacht worden (§. 671), dass die Zersetzung der Cyansäureäther völlig analog ist derjenigen, welche die Cyansäure selbst erleidet. Wenn man die Cyansäure als Imid der Kohlensäure betrachtet, das heisst als Ammoniak, in welchem 2 At. H durch das zweiatomige Radical: $\overset{''}{\Theta\Theta}$ vertreten ist, so können diese Zersetzungen der Cyansäure und ihrer Aether aufgefasst werden als doppelter Austausch des zweiatomigen Radicals Carbonyl gegen 2 Atome Wasserstoff in 2 Molecülen Kalihydrat. Man hat:

Cyansäure. Kalihydrat. Ammoniak. Kohlens. Kali.



Wird, statt der Cyansäure, ein Aether angewandt, d. h. Cyansäure, in welcher H durch ein Alkoholradical ersetzt ist, so entsteht, statt des Ammoniaks, ein Ammoniak in dem 1 At. H durch ein Alkoholradical vertreten ist, also eine Aminbase. Z. B.:

Cyansäure-Aethyläther. Kalihydrat. Aethylamin. Kohlens. Kali.



Die Zersetzung der Cyanursäureäther kann, da die Cyanursäure verdreifachte Cyansäure ist, in derselben Weise aufgefasst werden. Auch die Bildung der Aminbasen bei Einwirkung von Kalihydrat auf die Abkömmlinge des Harnstoffs ist derselbe Austausch des zweiatomigen Radicals: $\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}$ gegen 2 At. H (vgl. Harnstoff, Amide der Kohlensäure).

Diese Reaction, entdeckt von Wurtz 1848, gestattet wie man sieht nur die Darstellung der Aminbasen, nicht der Imid- und Nitrilbasen. Sie ist eben desshalb als Darstellungsmethode reiner Aminbasen besonders zweckmässig.

Nach dieser Methode hat Wurtz dargestellt das: Methylamin, Aethylamin *), Butylamin **) und Amylamin ***).

Zur Darstellung destillirt man einen Aether der Cyansäure oder Cyanursäure mit Kalilauge, fängt die entweichenden ammoniakalischen Dämpfe in Salzsäure auf und gewinnt durch Verdampfen das Chlorid der Aminbase, aus welchem durch Destillation mit Aetzkalk die Base selbst dargestellt wird.

713. II. Bei Einwirkung der Bromide und Jodide der Alkoholradicale auf Ammoniak entsteht die Brom- und Jodverbindung einer Aminbase.

Die Reaction ist nach dem §. 704 Mitgetheilten verständlich. Das Ammoniak vereinigt sich direct mit Aethyljodid zu einer dem Typus: Salmiak zugehörigen Verbindung:

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{NH_3} + \underset{\text{Aethyljodid.}}{\Theta_2H_5J} = \underset{\text{Aethylammoniumjodid.}}{NH_3(\Theta_2H_5)J}$$

Diese, obgleich durch Aneinanderlagerung von Aethyljodid und Ammoniak entstanden, zerfällt bei Einwirkung von Kalihydrat zu Jodwasserstoff und Aethylamin. Man kann daher die Reaction auch auffassen:

$$\underset{\text{Ammoniak.}}{N\left\{\begin{matrix}\boxed{H}\\H\\H\end{matrix}\right.} \quad \underset{\text{Aethyljodid.}}{\boxed{\Theta_2H_5}J} = N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right. ,\ HJ.$$

Man kann annehmen, das Ammoniak tausche 1 At. H gegen Aethyl aus und das gebildete Aethylamin bleibe mit der Jodwasserstoffsäure vereinigt.

Wie das Ammoniak, so vereinigt sich auch das Aethylamin (und andere Aminbasen) direct mit Aethyljodid zu Biäthylammoniumjodid, aus welchem durch Kali Biäthylamin abgeschieden wird. Dieses ist im Stande sich wieder mit Aethyljodid zu vereinigen zu Triäthylammoniumjodid, welches beim Behandeln mit Kali das Triäthylamin in Freiheit setzt. Das Triäthylamin endlich verbindet sich wiederum direct mit Aethyljodid zu

*) Ann. Chem. Pharm. LXXI. 330. LXXVI. 317.

**) ibid. XCIII. 124.

***) ibid. LXXI. 340. LXXVI. 334.

Teträthylammoniumjodid. Dieses zeigt jetzt ein von dem der vorhergehenden Jodide abweichendes Verhalten, es wird von Kalilauge nicht zersetzt; aus der flüchtigen Ammoniakbase ist eine nicht flüchtige Ammoniumbase geworden.

Man hat also die folgenden Reactionen:

			Aethyljodid.			
Ammoniak	NH_3	+	$\Theta_2H_5\,J$	=	$N(\Theta_2H_5)\,H_3J$	Aethylammoniumjodid.
Aethylamin	$N(\Theta_2H_5)H_2$	+	$\Theta_2H_5\,J$	=	$N(\Theta_2H_5)_2H_2J$	Diäthylammoniumjodid.
Diäthylamin	$N(\Theta_2H_5)_2H$	+	$\Theta_2H_5.J$	=	$N(\Theta_2H_5)_3H\ J$	Triäthylammoniumjodid.
Triäthylamin	$N(\Theta_2H_5)_3$	+	$\Theta_2H_5.J$	=	$N(\Theta_2H_5)_4\ \ J$	Teträthylammoniumjodid.

In der Regel verlauft indess die Reaction nicht so einfach wie eben angenommen wurde. Schon bei der ersten Einwirkung des Jodids des Alkoholradicals auf Ammoniak entstehen neben dem Jodid der Aminbase auch die Jodide der Imid-, der Nitril- und der Ammoniumbase, indem gleichzeitig Ammoniumjodid gebildet wird. Die folgenden Gleichungen veranschaulichen diese Reactionen:

$$NH_3 + \Theta_nH_{2n+1}J = N(\Theta_nH_{2n+1})\,H_3J$$
$$2\,NH_3 + 2\,\Theta_nH_{2n+1}J = N(\Theta_nH_{2n+1})_2H_2J + NH_4J$$
$$3\,NH_3 + 3\,\Theta_nH_{2n+1}J = N(\Theta_nH_{2n+1})_3H\,J + 2\,NH_4J$$
$$4\,NH_3 + 4\,\Theta_nH_{2n+1}J = N(\Theta_nH_{2n+1})_4\,J + 3\,NH_4J$$

Fast immer bilden sich alle diese Verbindungen gleichzeitig, aber in, je nach der Natur der Substanz und nach den Bedingungen, in welchen man operirt, wechselnden Mengen.

So wird z. B. bei Einwirkung von Methyljodid auf Ammoniak viel Ammoniumjodid gebildet, das Tetramethylammoniumjodid entsteht in überwiegender, Methyl-, Dimethyl- und Trimethylammoniumjodid in untergeordneter Menge. Bei Einwirkung von Aethyljodid dagegen wird ein Atom H nach dem andern durch Aethyl ersetzt; die erste Einwirkung liefert wesentlich Aethylammoniumjodid. Das aus diesem durch Kali abgeschiedene Aethylamin liefert bei neuer Behandlung mit Jodäthyl wesentlich Diäthylamin: aus diesem wird durch nochmalige Behandlung mit Jodäthyl wesentlich Triäthylamin erhalten, welches dann bei Behandlung mit Jodäthyl zu Teträthylammoniumjodid wird.

Die Ammoniumbase kann mit Sicherheit rein erhalten werden. Häufig ist es zweckmässig, das Product der ersten Einwirkung durch Kali zu zersetzen, die frei gewordene Base von neuem mit dem Jodid des Alkoholradicals zu behandeln und dies mehrmals zu wiederholen.

Da die Ammoniumbasen beim Erhitzen zerfallen unter Bildung von Nitrilbasen, so bietet auch die Reindarstellung dieser keine besondere Schwierigkeit. Man hat nur nöthig, das Jodid der Ammoniumbase mit Silberoxyd zu zersetzen und die frei gewordene Base zu destilliren.

Die Reindarstellung der Aminbasen dagegen und mehr noch die der Imidbasen ist häufig mit Schwierigkeit verbunden. Man kann in

manchen Fällen die ungleiche Löslichkeit der Salze der verschiedenen Basen in Alkohol und Aether zur Trennung benutzen. Oder man setzt der freien Base eine zur völligen Sättigung ungenügende Menge einer Säure, oder dem Jodid eine zur völligen Zersetzung ungenügende Menge von Kali zu und destillirt. Man erhält dann entweder im Destillat oder im Rückstand eine reine Base.

Die eben besprochenen Reactionen sind von Hofmann entdeckt (1849—1851); die zahlreichen von ihm dargestellten *) Basen sind in der Tabelle §. 711 zusammengestellt. Durch dieselbe Reaction erhielten Cahours **) und Squire ***) das Caprylamin; Fridau †) das Tricetylamin.

Darstellung. Die Bromide und Jodide der Alkoholradicale wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf wässrige und leichter noch auf alkoholische Ammoniaklösung; durch höhere Temperaturen wird die Reaction sehr beschleunigt. Man lässt die Substanzen gewöhnlich bei der Siedetemperatur des Wassers aufeinander einwirken, indem man sie in einer zugeschmolzenen Glasröhre oder einem zugeschmolzenen dickwandigen Glasballon im Wasserbad erhitzt. Auch Stöpselgläser mit aufgebundenem Stöpsel oder mit einer Vorrichtung zum Aufpressen des Stöpsels sind anwendbar; für Darstellung grösserer Mengen sind starkwandige Glasflaschen, wie sie für künstliche Sauerwasser verwendet werden, sehr geeignet. Zur Darstellung von Aethylamin kann man auch durch ein in einem Apparat mit aufsteigendem Kühlrohr erwärmtes Gemenge von Jodäthyl mit Alkohol Ammoniakgas leiten, schliesslich unter fortwährendem Durchleiten von Ammoniak erkalten lassen und nach mehrtägigem Stehen das unzersetzte Jodäthyl von dem gebildeten Aethylammoniumjodid abdestilliren. (Wöhler) ††).

Die Amidbasen, Imidbasen und Nitrilbasen werden im Allgemeinen leichter von den Bromiden und Jodiden der Alkoholradicale angegriffen als das Ammoniak selbst. In manchen Fällen genügt mehrstündiges Zusammenstellen der Substanzen, in anderen kurzes Erhitzen in einem offenen Apparat.

714. III. Durch Einwirkung von Cyansäureäther auf Natriumäthylat entsteht direct Triäthylamin (Hofmann) †††).

Die Zersetzung ist der oben (§. 712.) besprochenen Bildung der Aminbasen bei Einwirkung von Kalihydrat auf die Aether der Cyansäure völlig analog, nur wird das Radical: $\overset{''}{\text{ϴϴ}}$ statt gegen 2 At. H jetzt gegen zwei Aethyl ausgetauscht:

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. LXXIII. 91. LXXIV. 159. LXXVIII. 253. LXXIX. 11.

**) Ann. Chem. Pharm. XCII. 399.

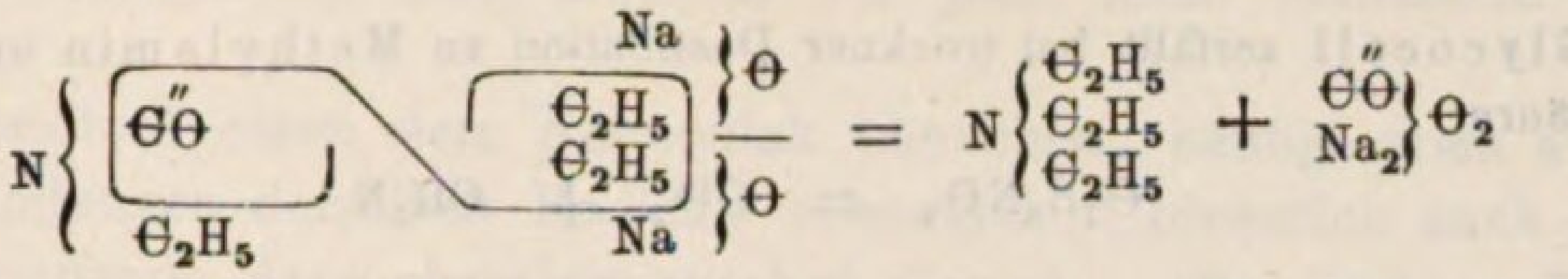
***) ibid. XCII. 400.

†) ibid. LXXXIII. 25.

††) ibid. LXXXVI. 374.

†††) ibid. CIII. 352.

Cyansäure-Aethyläther.	Natrium-alkoholat.	Triäthyl-amin.	Kohlensaures Natron.



Andere Bildungsweisen der Ammoniakbasen.

Aehnlich wie die Bromide und Jodide, so erzeugen noch sehr viele 715.
andere Verbindungen der Alkoholradicale bei Einwirkung auf Ammoniak oder Ammoniakverbindungen Stickstoffbasen der Alkoholradicale.

1) Lässt man Aethylchlorid und Ammoniak in ätherischer Lösung längere Zeit aufeinander einwirken (zweckmässig in Stöpselflaschen, die man anfangs öfter der Wirkung der Sonnenstrahlen aussetzt), so scheidet sich salzsaures Aethylamin in schönen Krystallen aus. (Stas) *).

2) Durch Erhitzen von Aethylalkohol mit Ammonium-chlorid oder -jodid auf 400^0, oder von Methylalkohol mit Ammoniumchlorid auf 300^0 entstehen Aminbasen. (Berthelot, Jahresber. 1852. 551.)

3) Wird eine alkoholische Lösung von Salpetersäure-Aethyläther mit Ammoniak gesättigt und auf 100^0 erhitzt, so entsteht viel Aethylamin. (Juncadella, Ann. Chem. Pharm. CX. 254.)

4) Auch Phosphorsäure-Aethyläther gibt beim Erhitzen mit alkoholischer Ammoniaklösung Aethylamin. (Clermont, ibid.)

5) Amylschwefelsaures Kali mit alkoholischer Ammoniaklösung auf 250^0 erhitzt gibt Amylamin. (Berthelot, Jahresber. 1853. 467.)

6) Wird zu Schwefelsäure-Aethyläther-Ammoniakgas geleitet, so entsteht das Ammoniaksalz der Aethaminschwefelsäure **) ($\Theta_8H_{23}NS_2\Theta_8$). Dieses, mit kohlensaurem Baryt bis zur Verjagung alles Ammoniaks gekocht, gibt bei Destillation mit Kalilauge Aethylamin. (Strecker.)

7) Aethylschwefelsaurer Kalk mit cyansaurem Kali oder besser mit Harnstoff unter Zusatz von Aetzkalk erhitzt, gibt Aethylamin. (Tuttle, Jahresber. 1857. 383.)

8) Durch Einwirkung von Aethyljodid auf Trimercuramin (N_2Hg_3) ***) entstehen Doppelverbindungen von Quecksilberjodid mit Teträthylammonium (vgl. §. 723). (Müller.)

Durch längeres Erhitzen von weissem Präcipitat (Mercurammoniumchlorid $NHgH_2.Cl$) mit Aethyljodid erhält man: eine Doppelverbindung von Aethylammoniumchlorid mit Quecksilberchlorid. Doppelverbindungen von Quecksilberjodid mit Aethyl-, Diäthyl-, Triäthyl- und Tetraäthylammoniumjodid und noch goldgelbe glänzende Krystalle einer Doppelverbindung von Quecksilberjodid mit einer quecksilberhaltigen Ammoniumbase (Mercuroteträthylammonium). (Sonnenschein, Ann. Chem. Pharm. CI. 20.)

*) Von historischem Interesse sind die früheren Versuche von Boullay, Dumas und Stas. — Ann. Chem. Pharm. XXXV. 164.

**) Strecker, Jahresber. 1850. 416 u. 447. Ann. Chem. Pharm. LXXV. 46.

***) Hg = 200.

716. Vom theoretischen Interesse sind noch die folgenden Bildungsweisen.

9) Glycocoll zerfällt bei trockner Destillation zu Methylamin und Kohlensäure:

$$ЄH_5NΘ_2 = ЄΘ_2 + ЄH_5N$$

ebenso gibt Alanin: Aethylamin, Leucin: Amylamin. (Cahours, Jahresber. 1858. 321. Schwanert, Jahresber. 1857. 540.) Vgl auch §. 610.

10) Beim Erhitzen von Aldehydammoniak für sich oder mit Kalk entsteht Dimethylamin. (Gössmann, Jahresber. 1854. 479. Petersen, Jahresber. 1857. 381.)

717. Die Ammoniakbasen der Alkoholradicale sind ferner häufig auftretende Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger Verbindungen von complicirterer Zusammensetzung.

11) Viele Alkaloide geben beim Erhitzen mit Kali Ammoniakbasen. Caffeïn gibt Methylamin (Rochleder u. Wurtz, Jahresber. 1849. 384.) ebenso Morphin (Wertheim, Jahresber. 1850. 423.) Codein gibt Methylamin und Trimethylamin (Anderson, Jahresber. 1850. 431.). Aus Narcotin entstehen, je nach der Zusammensetzung des Narcotins, verschiedene Basen. (Wertheim, Jahresber. 1850. 431; 1851. 469.) Aus Theobromin entsteht durch Einwirkung von Chlor Methylamin. (Rochleder und Hlasiwetz, Jahresber. 1850.)

12) Bei trockner Destillation von rohem essigsaurem Kalk entstehen Ammoniakbasen. (Williams, Jahresber. 1853. 467.) Im Oleum animale sind Methylamin und Butylamin (Petinin) enthalten, wahrscheinlich auch Aethylamin, Propylamin, Amylamin und Caprylamin. (Anderson, Jahresber. 1851. 477.) Bei Destillation von Menschenharn tritt Trimethylamin auf. (Dessaignes, Jahresber. 1856. 523.)

13) Bei Fäulniss von Hefe entstehen neben Ammoniak auch Ammoniakbasen (Müller, Hesse, Jahresber. 1857. 402.); ebenso bei Fäulniss von Mehl (Sullivan, Jahresber. 1858. 230.)

In der Häringslake ist Trimethylamin enthalten. (Wertheim, Jahresber. 1851. 480; Winkler, Jahresber. 1852. 525. und 1854. 476.)

Ob das im Kalbsblut von Dessaignes aufgefundene Trimethylamin im frischem Blut fertig gebildet enthalten ist, oder durch anfangende Fäulniss entsteht, ist noch unentschieden. (Jahresber. 1857. 382.)

Fertig gebildet scheint Trimethylamin in den Blüthen von Crataegus oxyacantha und monagyna, von Sorbus aucuparia und Pyrus communis enthalten zu sein (vgl. Wicke, Wittstein, Jahresber. 1854. 478); ebenso im Kraut von Chenopodium vulvaria. (Dessaignes, Jahresber. 1851. 481; 1852. 525.) Auch im Guano sind Ammoniakbasen enthalten. (Hesse, Jahresber. 1857. 402.)

Eigenschaften der Stickstoffbasen der Alkoholradicale.

Ammoniakbasen.

718. Die Ammoniakbasen (Amid-, Imid- und Nitrilbasen) sind sämmtlich, wie das Ammoniak, unzersetzt flüchtig. Die Methylbasen sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig. Die Siedepunkte liegen im Allgemei-

nen um so höher, je grösser der Kohlenstoffgehalt ist; bestimmte Siedepunktsregelmässigkeiten sind indessen bis jetzt nicht ersichtlich (vgl. §. 711).

Sie besitzen einen dem Ammoniak ähnlichen, häufig einen an andere Verbindungen derselben Radicale erinnernden, bisweilen auch einen für die betreffende Base charakteristischen Geruch. (So riecht z. B. das Trimethylamin ähnlich wie faulende Fische.) Sie sind brennbar und können dadurch in manchen Fällen von dem Ammoniak unterschieden werden.

Die Amidbasen sind in Wasser löslich. (1 Vol. Wasser absorbirt bei $12^{0},5$ 1154 Vol., bei 25^{0} 959 Vol. Methylamingas.) Von den Imidbasen sind Dimethyl- und Diäthylamin noch mit Wasser mischbar, das Diamylamin dagegen löst sich nur wenig. Ebenso sind von den Nitrilbasen das Trimethyl- und das Triäthylamin in Wasser löslich, alle Amyl enthaltenden Nitrilbasen sind ölartige in Wasser wenig lösliche Flüssigkeiten.

Die Ammoniakbasen verbinden sich sämmtlich direct mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff zu dem Salmiak entsprechenden Verbindungen (vgl. §. 706). Diese Chloride sind meistens in Wasser und in Alkohol löslich. Die Löslichkeit in Wasser nimmt im Allgemeinen mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt ab, während gleichzeitig die Löslichkeit in Alkohol zunimmt.

Das Methylammoniumchlorid ist zerfliesslich und in heissem Alkohol löslich. Das Aethylammoniumchlorid, das Dimethylammoniumchlorid etc. sind zerfliesslich und auch in absolutem Alkohol sehr löslich; auch das Triäthylammoniumchlorid ist in Wasser noch ziemlich löslich; bei den Amyl enthaltenden Basen nimmt die Löslichkeit in Wasser schon merklich ab. Das Tricetylammoniumchlorid endlich ist, wie alle Salze dieser Base, in Wasser unlöslich, dagegen leicht löslich in Alkohol und Aether.

Die Chloride der Ammoniakbasen geben mit Platinchlorid dem Platinsalmiak entsprechend zusammengesetzte Doppelsalze. Z. B.: 719.

Trimethylammoniumplatinchlorid $N(\Theta H_3)_3HCl, PtCl_2$

Beim Vermischen concentrirter Lösungen entsteht gewöhnlich ein gelber Niederschlag. Aus heissen wässrigen Lösungen scheiden sich die Platindoppelchloride der Ammoniakbasen meist in gelben Krystallschuppen aus, das Trimethylammoniumplatinchlorid krystallisirt in orangegelben Octaëdern, das Triäthylammoniumplatinchlorid in grossen morgenrothen rhombischen Krystallen. Die Platindoppelchloride der das Radical Amyl enthaltenden Ammoniakbasen scheiden sich meist als Oeltropfen aus, die erst allmälig zu Krystallnadeln erstarren. Viele dieser Platindoppelchloride sind auch in kaltem Wasser ziemlich löslich; und zwar sind häufig die Platinverbindungen der Nitrilbasen löslicher wie die der Imidbasen, und diese löslicher als die Platinsalze der Amidbasen. (So ist das Platinsalz von Aethylamin wenig, das von Diäthylamin ziemlich, das des Triäthylamins sehr löslich in Wasser.) In Betreff der Krystallform dieser Doppelverbindungen vgl. §. 508.

Auch mit Quecksilberchlorid und mit Goldchlorid bilden die Chloride der Ammoniakbasen krystallisirbare Doppelsalze. Z. B.:

$$N(\Theta H_3)H_3Cl + AuCl_3$$
$$N(\Theta_2H_5)H_3Cl + AuCl_3$$
$$2\ N(\Theta_2H_5)H_3Cl + HgCl_2$$

720. Die schwefelsauren Salze der Ammoniakbasen verbinden sich mit schwefelsaurem Kali zu Alaunen, die meist mit dem gewöhnlichen Alaun isomorph sind (vgl. §. 508). Z. B.:

Methylaminalaun
Aethylaminalaun z. B.:
Trimethylaminalaun

$$\left.\begin{matrix} (\overset{''}{S}\Theta_2)_2 \\ \overset{'''}{Al}_2 \\ N(\Theta_2H_2)H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_4 + 12\ H_2\Theta$$

Man hat ferner beobachtet *), dass das schwefelsaure Aethylamin mit schwefelsaurer Magnesia ein krystallisirbares Doppelsalz bildet; dass Aethylamin sich gegen Kupferchlorid und schwefelsaures Kupferoxyd genau wie Ammoniak verhält; dass eine dem phosphorsauren Bittererde-Ammoniak entsprechende Aethylaminverbindung dargestellt werden kann; dass Aethylamin mit Quecksilberchlorid Niederschläge bildet, die den durch Ammoniak erhaltenen entsprechen etc.

721. Die Ammoniakbasen zeigen in ihrem ganzen chemischen Verhalten die grösste Aehnlichkeit mit dem Ammoniak selbst. Ihre wässrige Lösung gibt mit Metallsalzen fast in allen Fällen dieselben Reactionen wie das Ammoniak. Sie zeigen, wie das Ammoniak, mit Säureäther doppelte Zersetzung, bei welcher ein Amid gebildet wird, in welchem Wasserstoff durch ein Alkoholradical vertreten ist; z. B.:

Oxaläther. Aethylamin. Aethyloxamid. Alkohol.

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta_2\Theta_2} \\ (\Theta_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2 + 2 \left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta_2\Theta_2} \\ (\Theta_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2 + 2 \left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta$$

Sie verbinden sich wie das Ammoniak direct mit Cyansäure (und ebenso mit den Aethern der Cyansäure (vgl. §. 671) unter Bildung von Harnstoff, in welchem Alkoholradicale an der Stelle des Wasserstoffs enthalten sind. Dieselbe Umsetzung findet auch statt, wenn die schwefelsauren Salze der Ammoniakbasen auf cyansaures Kali einwirken. Man hat z. B. (vgl. Amide der Kohlensäure):

Cyansäure. Aethylamin. Aethylharnstoff.

$$\left.\begin{matrix} \Theta N \\ H \end{matrix}\right\} \Theta + \left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N = \overset{''}{\Theta}\Theta . \Theta_2H_5 . H_3 . N_2$$

*) Vgl. bes. Meyer, Jahresber. 1856. 520.

Die Ammoniakbasen der Alkoholradicale geben demnach ein Mittel an die Hand, viele, und namentlich stickstoffhaltige Verbindungen der Alkoholradicale darzustellen.

Auch gegen Chlorcyan verhalten sich die Ammoniakbasen genau wie das Ammoniak *) (vgl. §. 590). Leitet man Chlorcyan in eine ätherische Lösung der Ammoniakbase, so scheidet sich das Chlorid der angewandten Base aus und die Lösung enthält ein Cyanamid in welchem Wasserstoff durch ein Alkoholradical ersetzt ist. Z. B.:

Aethylamin.		Cyanchlorid.		Aethylammoniumchlorid.		Aethylcyanamid.

$$2\,N(\Theta_2H_5)H_2 + \Theta NCl = N(\Theta_2H_5)H_3.Cl + \left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Diäthylamin.		Cyanchlorid.		Diäthylammoniumchlorid.		Diäthylcyanamid.

$$2\,N(\Theta_2H_5)_2H + \Theta NCl = N(\Theta_2H_5)_2H_2.Cl + \left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N$$

Das Aethylcyanamid zerfällt beim Erhitzen (bei etwa 180°) nach der Gleichung:

Aethylcyanamid.		Diäthylcyanamid.		Aethyldicyandiamid.

$$3\,\Theta_3H_6N_2 = \Theta_5H_{10}N_2 + \Theta_4H_8N_4$$

Das Diäthylcyanamid ist bei 190° ohne Zersetzung flüchtig; es bildet, wie es scheint, mit Säuren keine bestimmten Verbindungen und zersetzt sich bei Einwirkung von Säuren oder Alkalien in:

Diäthylcyanamid.				Diäthylamin.		Ammoniak.		Kohlensäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N + 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N + H_3N + \Theta\Theta_2$$

Das Aethyldicyandiamid **) bleibt bei der Zersetzung des Aethylcyanamids als fester Rückstand, der bei etwa 300° unzersetzt destillirt. Es bildet mit Salz-

*) Cloëz und Cannizzaro, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 228; Cahours und Cloëz, Ann. Chem. Pharm XC. 94.

**) Das Aethyldicyandiamid ist: $\left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta N\\ \Theta_2H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}N_2$; oder nach der §. 392 gegebenen Auffassung: $\left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta}\\ \overset{IV}{\Theta}\\ \Theta_2H_5\\ H_3\end{matrix}\right\}N_4$.

säure ein krystallisirbares Salz, welches mit Platinchlorid ein krystallinisches Doppelchlorid liefert.

Setzt man zu Amylamin eine ätherische Lösung von Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich weisse Krystallschuppen aus; sie sind das Amylaminsalz der Amylsulfocarbaminsäure $= \left.\begin{matrix} N(\overset{''}{\Theta S})(\Theta_5H_{11})H \\ N(\Theta_5H_{11})H_3 \end{matrix}\right\} S$ (Hofmann). Aethylamin verhält sich ebenso.

722. Durch salpetrige Säure werden die Ammoniakbasen (wie die meisten dem Typus Ammoniak zugehörigen Verbindungen) zersetzt, indem das Nitril des Alkoholradicales (der Aether der salpetrigen Säure) gebildet wird *). Man hat z. B.:

Aethylamin. Aethylnitrit.

$$N(\Theta_2H_5)H_2 + N_2\Theta_3 = \Theta_2H_5.N\Theta_2 + H_2\Theta + N_2$$

Diäthylamin.

$$2\,N(\Theta_2H_5)_2H + 3\,N_2\Theta_3 = 4\,\Theta_2H_5.N\Theta_2 + H_2\Theta + 2\,N_2$$

Andere Zersetzungen der Ammoniakbasen sind noch wenig untersucht. Leitet man in eine Lösung von Aethylamin Chlorgas, so entsteht salzsaures Aethylamin und es scheidet sich: Aethylbichloramin **): $\Theta_2H_5Cl_2N$ als gelbes Oel aus, das bei 91° siedet und sich bei höherer Temperatur mit Explosion zersetzt. Durch Schwefelwasserstoff wird das Aethylbichloramin zersetzt, nach der Gleichung ***):

Aethylbichloramin. Aethylammoniumchlorid.

$$\Theta_2H_5Cl_2N + 2\,H_2\Theta = N(\Theta_2H_5)H_4Cl + HCl + \Theta_2$$

Brom wirkt in ähnlicher Weise auf Aethylaminlösung; Jod erzeugt gelbe sehr unbeständige Krystalle von Aethylbijodamin: $\Theta_2H_5J_2N$.

Methylamin wird von Chlor, Brom und Jod in derselben Weise angegriffen; durch letzteres entsteht eine granatrothe Verbindung: Methylbijodamin: ΘH_3J_2N, die sich beim Erhitzen leicht, aber ohne Explosion zersetzt.

Nach Bildung und Eigenschaften scheinen diese Substanzen nicht eigentliche Substitutionsproducte, sondern vielmehr dem s. g. Jodstickstoff ähnliche Körper zu sein.

Ammoniumbasen.

723. Die Ammoniumbasen sind als Hydrate in Wasser löslich. Die Lösung verhält sich der Kalilauge analog, sie ist stark kaustisch, zerstört wie Kalilauge die Epidermis, gibt mit Metallsalzen fast dieselben Reac-

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXV. 356. — Riche, Ann. Chem. Pharm. CXI. 91.

**) Wurtz, ibid. LXXVI. 327.

***) Baeyer, ibid. CVII. 281.

tionen wie Kalihydrat, zersetzt wie dieses die Aetherarten der Alkoholradicale, sie verseift Fette etc. —

Durch Verdunsten der wässrigen Lösungen können die Hydrate der Ammoniumbasen oder krystallisirte Verbindungen dieser mit Krystallwasser erhalten werden.

Das Tetramethylammoniumhydrat und das Tetraäthylammoniumhydrat liefern beim Verdunsten über Schwefelsäure krystallinische, sehr zerfliessliche Massen, die mit grosser Begierde Kohlensäure anziehen. Das Tetraamylammoniumhydrat setzt aus concentrirter Lösung grosse, wasserhaltige, nur wenig zerfliessliche Krystalle ab, die beim Erwärmen im Krystallwasser schmelzen und beim Verdampfen eine durchsichtige und sehr zerfliessliche Masse von Tetraamylammoniumhydrat: $\left.\begin{matrix}N(\Theta_5H_{11})_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ hinterlassen.

Die Salze der Ammoniumbasen sind meist schön krystallisirbar, namentlich die der Amylverbindung. Man erhält sie entweder durch Zusatz einer Säure zur wässrigen Lösung des Hydrats; oder auch direct aus dem Jodid durch Doppelzersetzung mit einem Silbersalz. Die Jodide werden, wie oben (§. 710) erwähnt, durch Kalilauge nicht angegriffen, sondern aus ihrer wässrigen Lösung durch Zusatz von Kalilauge in Krystallen gefällt, weil sie in Kali weniger löslich sind als in Wasser. Durch Silberoxyd oder durch Silberoxydsalze werden sie zersetzt, vgl. §. 710.

Die Chloride der Ammoniumbasen geben mit Platinchlorid schön krystallisirende Doppelchloride, z. B.:

$$N(\Theta_2H_5)_4Cl + PtCl_2.$$

Die Chloride geben mit Quecksilberchlorid, die Jodide mit Quecksilberjodid Doppelverbindungen, von zum Theil complicirter Zusammensetzung.

Tetraäthylammoniumchlorid gibt mit Quecksilberchlorid: $2\,N(\Theta_2H_5)_4Cl + 5\,HgCl_2$, ebenso gibt Tetraäthylammoniumjodid mit Quecksilberjodid: $2\,N(\Theta_2H_5)_4J + 5\,HgJ_2$ *). Durch Einwirkung von Quecksilber auf die Polyjodide der Ammoniumbasen (§. 724) entstehen Doppelverbindungen von anderer Zusammensetzung **); z. B.: $N(\Theta_2H_5)_4J + HgJ_2$; $N(\Theta H_3)_4J + HgJ_2$ und $2\,N(\Theta H_3)_4J + 3\,HgJ_2$. Dieselben werden auch durch Einwirkung der Jodide der Alkoholradicale auf Trimercuramin (N_2Hg_3) erhalten; z. B.: $2\,N(\Theta_2H_5)_4J + 3\,HgJ_2$ ***).

Auch mit Goldchlorid geben die Chloride der Ammoniumbasen krystallisirende Doppelverbindungen, z. B.:

$$N(\Theta_2H_5)_4Cl + AuCl_3.$$

Gegen Cyansäure zeigen die Ammoniumbasen eine von dem der Ammoniakbasen abweichendes Verhalten, wenigstens entsteht beim Ein-

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 272.
**) Risse, ibid. CVII. 223.
***) R. Müller, ibid. CVIII. 1.

dampfen einer Lösung von schwefelsaurem Teträthylammonium mit cyansaurem Kali nicht Teträthylharnstoff, sondern kohlensaures Teträthylammonium *).

724. Die Jodide der Ammoniumbasen besitzen die Eigenschaft sich direct mit Jod zu Polyjodiden (oder Hyperjodiden) zu vereinigen. Man kennt Verbindungen der Ammoniumjodide mit 2 Atomen Jod: Trijodide, und solche mit 4 Atomen Jod: Pentajodide.

Diese merkwürdigen Verbindungen entstehen, wenn man die Lösung des Jodids der Ammoniumbase mit einer alkoholischen Jodlösung vermischt; oder auch, wenn man die durch Einwirkung von Ammoniak auf das Jodid des Alkoholradicals erhaltene Flüssigkeit längere Zeit der Luft aussetzt. Aus Tetraäthylammoniumjodid wird nur Tetraäthylammoniumtrijodid erhalten, aus Tetramethylammoniumjodid entsteht wesentlich Tetramethylammoniumpentajodid, gleichzeitig aber auch Tetramethylammoniumtrijodid. Die Trijodide könnnen auch durch Zusatz des Jodids der Ammoniumbase zu dem Pentajodid erhalten werden.

Man kennt bis jetzt die folgenden Verbindungen **):

			Schmelzpunkt.
Tetramethylammoniumtrijodid	$N(\Theta H_3)_4$	J_3	80°
Trimethyläthylammoniumtrijodid	$N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_5)$	J_3	64°
Triäthylmethylammoniumtrijodid	$N(\Theta H_3)(\Theta_2H_5)_3$	J_3	62°
Tetraäthylammoniumtrijodid	$N(\Theta_2H_5)_4$	J_3	142°
Trimethylamylammoniumtrijodid	$N(\Theta H_3)_3(\Theta_5H_{11})$	J_3	80°
Tetramethylammoniumpentajodid	$N(\Theta H_3)_4$	J_5	126°
Trimethyläthylammoniumpentajodid	$N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_5)$	J_5	68°

Die Trijodide sind meistens schön dunkelviolett gefärbte Krystalle von säulenförmigem Habitus. Die Pentajodide sind dunkel grüngrau gefärbt, und zeigen in Farbe und Habitus der Krystalle grosse Aehnlichkeit mit Jod.

Die Lösung des Tetramethylammoniumjodids wird von Chlor zersetzt, anfangs entsteht Tetramethylammoniumpentajodid; bei weiterem Einleiten von Chlor verschwindet dieses wieder und es scheidet sich gelbes Tetramethylammoniumjodotetrachlorid: $N(\Theta H_3)_4JCl_4$ aus, welches beim Umkrystallisiren aus Wasser gelbe Krystalle von Tetramethylammoniumjododichlorid: $N(\Theta H_3)_4JCl_2$ liefert. Dieselben Verbindungen entstehen auch bei Einwirkung von Chlorjod auf Tetramethylammoniumchlorid.

Werden die Trijodide mit Quecksilber behandelt, so entstehen Doppelverbindungen von der Formel: $N(\Theta H_3)_4J + HgJ_2$, die Pentajodide geben Verbindungen von der Formel: $2\,N(\Theta H_3)_4J + 3\,HgJ_2$ ***).

Die Verbindungen der Ammoniumbasen erleiden sämmtlich beim Erhitzen Zersetzung.

*) Brüning, Ann. Chem. Pharm. CIV. 200.

**) Weltzien, ibid. XCI. 33; XCIX. 1. — R. Müller, ibid. CVIII. 1.

***) Hg = 200.

Die **Hydrate** der Ammoniumbasen liefern dabei Aminbasen und 725.
und gleichzeitig einen Alkohol, z. B.:

Tetramethyl-ammoniumhydrat.		Trimethylamin.		Methylalkohol *).
$\left.\begin{matrix}N(\Theta H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$=$	$N(\Theta H_3)_3$	$+$	$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

oder, statt dessen (und dies ist der gewöhnlichere Fall) Wasser und einen Kohlenwasserstoff: Θ_nH_{2n}, z. B.:

Teträthyl-ammoniumhydrat.		Triäthylamin.		Aethylen.		
$\left.\begin{matrix}N(\Theta_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$=$	$N(\Theta_2H_5)_3$	$+$	Θ_2H_4	$+$	$H_2\Theta$

Enthält eine Ammoniakbase Aethyl, so wird, wie es scheint, stets Aethylen ausgeschieden. So liefert Amyltriäthylammoniumhydrat beim Erhitzen Amyldiäthylamin neben Aethylen und Wasser; aus Methyldiäthylamylammoniumhydrat entsteht Methyläthylamylamin.

Die **Jodide** der Ammoniumbasen zerfallen beim Erhitzen zu einer Aminbase und dem Jodid eines Alkoholradicals, z. B.:

Teträthyl-ammoniumjodid.		Triäthylamin.		Aethyljodid.
$N(\Theta_2H_5)_4J$	$=$	$N(\Theta_2H_5)_3$	$+$	$\Theta_2H_5 . J$

Da aber die entstehenden Producte sich direct zu vereinigen im Stande sind, so wird im Destillirapparat selbst wieder Teträthylammoniumjodid erzeugt und es scheint desshalb, als ob ein Theil des Jodids unzersetzt überdestillirt wäre.

Durch Einwirkung von **Chlor**, **Brom** oder **Jod** auf Tetraäthyl- 726.
ammoniumoxyd entstehen noch nicht näher untersuchte Producte, von welchen die Bromverbindung leicht krystallisirt **).

Behandelt man eine Ammoniumbase nochmals mit dem Jodid eines Alkoholradicals, z. B. Teträthylammoniumhydrat mit Jodäthyl, so wird durch doppelten Austausch das Jodid der Ammoniumbase und Alkohol erzeugt; z. B.:

*) Die Zersetzung des Tetramethylammoniums ist desshalb von besonderem Interesse, weil man der Analogie nach die Bildung des bis jetzt noch unbekannten Kohlenwasserstoffs: ΘH_2 (Methylen) hätte erwarten sollen.

**) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 274.

Teträthyl-ammoniumhydrat.	Aethyljodid.	Alkohol.	Teträtthyl-ammoniumjodid.

$$N(\Theta_2H_5)_4 \atop H \Big\} \Theta + \Theta_2H_5.J = {\Theta_2H_5 \atop H}\Big\} \Theta + N(\Theta_2H_5)_4.J.$$

Es ist also (auf diesem Wege wenigstens) nicht möglich Stickstoffbasen, die mehr als 4 Alkoholradicale enthalten, darzustellen *).

Durch Einwirkung von Aethylenbromid ($\overset{''}{\Theta_2H_4}.Br_2$) auf Trimethylamin hat Hofmann **) das Bromid einer bromhaltigen Base erhalten:

Trimethylamin.		Aethylenbromid.		
$N(\Theta H_3)_3$	+	$\Theta_2H_4Br_2$	=	$N(\Theta H_3)_3\Theta_2H_4Br_2$

Salpetersaures Silber fällt aus dem entstandenen Bromid nur die Hälfte des Broms als Silberbromid und man erhält aus der mit Salzsäure versetzten Flüssigkeit durch Zusatz von Platinchlorid oder Goldchlorid krystallisirende bromhaltige Doppelverbindungen von der Zusammensetzung:

$$N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_4Br)Cl + PtCl_2 \quad \text{und} \quad N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_4Br)Cl + AuCl$$

Das Aethylenbromid ($\overset{''}{\Theta_2H_4}.Br_2$) verhält sich also bei dieser Reaction wie Bromäthylbromid (Θ_2H_4Br, Br) und die entstehende kann aufgefasst werden als das

Trimethyl-bromäthyl-ammoniumbromid $= N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_4Br).Br.$

Eine andere Betrachtung dieser und der ähnlich zusammengesetzten phosphorhaltigen Verbindungen wird später (Amide des Radicals: $\overset{''}{\Theta_2H_4}$) mitgetheilt werden.

727. Man sieht leicht, dass unter den Stickstoffbasen der Alkoholradicale zahlreiche **Isomerien** möglich sind:

So ist das Aethylamin isomer mit Dimethylamin:

Empirische Formel.	Aethylamin.	Dimethylamin.
$N\Theta_2H_7$	$N(\Theta_2H_5)H_2$	$N(\Theta H_3)_2H$

Das Trimethylamin ist isomer mit Aethylmethylamin und mit Propylamin:

Empirische Formel.	Trimethyalmin.	Aethylmethylamin.	Propylamin.
$N\Theta_3H_9$	$N(\Theta H_3)_3$	$N(\Theta_2H_5)(\Theta H_3)H$	$N(\Theta_3H_7)H_2$

In solchen Fällen kann die Elementaranalyse der Base selbst oder ihrer Salze keinen Aufschluss über die Natur der Substanz geben und man hat in der That das als Zersetzungsproduct des Aldehydammoniaks auftretende **Dimethylamin** anfangs für **Aethylamin** gehalten. Man hat ebenso das als Zersetzungsproduct vieler stickstoffhaltiger Körper auftretende und das in Pflanzen, in der Häringslake etc. vorkommende

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 275.

**) Jahresber. 1858. 338.

Trimethylamin für Propylamin angesehen und als solches beschrieben (vgl. §. 717).

Der einfachste Weg die chemische Natur einer flüchtigen Stickstoffbase feststellen ist die von Hofmann zur Darstellung der Imid-, Nitril- und Ammoniakbasen angewandte Reaction. Man hat nur nöthig die zu untersuchende Base ein- oder mehrmal mit dem Jodid eines Alkoholradicals (z. B. Aethyljodid) zu behandeln, bis aus der flüchtigen Ammoniakbase eine nicht flüchtige Ammoniumbase geworden ist. Die Zusammensetzung dieser Ammoniumbase zeigt dann wie viel Wasserstoffatome der Ammoniakbase noch durch Alkoholradicale ersetzbar waren und sie stellt somit fest ob die Base eine Aminbase, Imidbase oder Nitrilbase ist. (Indessen würde selbst diese Methode nicht gestatten das Diäthylamin vom Methylpropylamin oder das Tributylamin vom Aethyldiamylamin zu unterscheiden).

Die Salze und Doppelsalze der Ammoniakbasen können ferner noch isomer sein mit den entsprechenden Verbindungen der Ammoniumbasen. Z. B.:

empirisch.	Butylammoniumchlorid.	Diäthylammoniumchlorid.	Tetramethylammoniumchlorid.
$N\Theta_4H_{12}Cl$	$N(\Theta_4H_9)H_3Cl$	$N(\Theta_2H_5)_2H_2Cl$	$N(\Theta H_3)_4Cl$

Die völlige Verschiedenheit der freien Basen macht indessen eine Verwechslung der Ammoniumbasen mit Ammoniakbasen unmöglich.

Metallhaltige Stickstoffbasen der Alkoholradicale. 728.
Zinkverbindungen *). Wird in Zinkäthyl Ammoniakgas eingeleitet, so wird dieses in reichlicher Menge absorbirt, es entweicht Aethylwasserstoff und es scheidet sich Zinkamid als weisses in Aether unlösliches Pulver aus:

$$N_2\left\{\begin{matrix}H_2\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. + \overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2 = N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{Zn}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right. + 2\ \Theta_2H_5H$$

Wird statt des Ammoniaks Diäthylamin angewandt, so entsteht eine äthylhaltige in allen Eigenschaften dem Zinkamid analoge Verbindung,

das Diäthylzinkamid: $N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{Zn}\\(\Theta_2H_5)_2\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right.$

*) Frankland, Jahresber. 1857. 418.

729. Quecksilber- und Kupferverbindungen. Die Existenz solcher Verbindungen ist oben schon erwähnt worden (§§. 715, 720); sie sind bis jetzt nicht näher untersucht.

730. Platinverbindungen. Nach Versuchen von Wurtz *) können aus Methylamin und Aethylamin platinhaltige Basen erhalten werden, die den verschiedenen Plataminbasen entsprechen.

Durch directe Einwirkung von Methylamin auf Platinchlorür wird eine grüne Verbindung erhalten, die dem s. g. Magnus'schen Salz entspricht:

Methylplatammoniumchlorid $N.\overset{\prime}{Pt}(\Theta H_3)H_2.Cl$.

Durch Kochen mit Salpetersäure entstehen daraus gelbe Krystalle, die Wurtz für dem Gros'schen Salz analog hält. Wird die grüne Verbindung mit unterschüssigem Methylamin erwärmt, so entsteht eine krystallisirte Verbindung, die dem Chlorid der s. g. ersten Reiset'schen Base entspricht:

Methylplatdiammoniumchlorid $N_2.\overset{\prime}{Pt}(\Theta H_3)_2H_3.HCl$.

Das Aethylamin gibt ganz entsprechende Verbindungen.

Palladiumverbindungen **). Das Palladiumchlorür gibt mit Aethylamin ähnliche, bis jetzt nicht näher untersuchte Verbindungen, wahrscheinlich:

Aethylpalladammoniumchlorid $N.Pd(\Theta_2H_5)H_2.Cl$

Aethylpalladdiammoniumchlorid $N_2.Pd(\Theta_2H_5)_2H_3.HCl$

Phosphorbasen der Alkoholradicale.

731. Die Phosphorbasen der Alkoholradicale wurden 1846 von Paul Thenard ***) entdeckt und 1855 von Hofmann und Cahours †) genauer untersucht.

Paul Thenard erhielt durch Einwirkung von Methylchlorid auf Phosphorcalcium fünf phosphorhaltige Methylverbindungen. Drei derselben entsprechen den drei Wasserstoffverbindungen des Phosphors. Sie wurden von Thenard als Verbindungen dieser Phosphorwasserstoffe mit Methylen ($= \Theta H_2$) angesehen; der jetzigen Auffassungs- und Ausdrucksweise nach können sie als diese Phosphorwasserstoffe betrachtet werden, deren Wasserstoff durch das Redical Methyl (ΘH_3) ersetzt ist. Man hat:

Posphor-wasserstoff.	Selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff.	Fester Phosphor-wasserstoff.
PH_3	P_2H_4	P_4H_2
Trimethylphosphin.	Phosphodimethyl.	—
$P(\Theta H_3)_3$	$P_2(\Theta H_3)_4$	$P_4(\Theta H_3)_2$

*) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. LXXIV. 323.

**) Hugo Müller, ibid. LXXXVI. 366.

***) Jahresber. 1847—48. 645.

†) Ann. Chem. Pharm. CIV. 1.

Das Trimethylphosphin beschreibt Th. als eine bei 40° — 41° siedende Flüssigkeit von stark basischen Eigenschaften; sie bildet mit Säuren Salze und geht durch Oxydation in eine Säure über, die mit einem Theil der Base vereinigt bleibt. Das Phosphodimethyl siedet bei 250°; es ist selbstentzündlich, unlöslich in Wasser und besitzt einen höchst unangenehmen Geruch. Bei langsamer Oxydation gibt es eine krystallisirbare Säure. Mit Salzsäuregas bildet es eine krystallisirbare Verbindung, die bei weiterer Einwirkung von Salzsäure zu einer Flüssigkeit wird und endlich zerfällt in das salzsaure Salz der Base: $P(\Theta H_3)_3$ (Trimethylphosphin) und in ein gelbes geschmack- und geruchloses Pulver: $P_4(\Theta H_3)_2$. — Durch Erhitzen des salzsauren Phosphodimethyls mit Wasser entsteht dieselbe Säure, die durch Oxydation von Trimethylphosphin erhalten wird und gleichzeitig ein gasförmiger Körper von der Zusammensetzung: $PH_2(\Theta H_3)$ [Monomethylphosphin?] der mit seinem gleichen Volum Sauerstoff eine saure Flüssigkeit, mit dem gleichen oder doppelten Volum Salzsäure krystallisirende Verbindungen gibt. Das direct erhaltene Product besteht nach Thenard wesentlich aus salzsaurem Trimethylphosphin, aus Phosphodimethyl und dem festem: $P_4(\Theta H_3)_2$. Aethylchlorid gibt mit Phosphorcalcium ganz entsprechende Verbindungen.

Die Versuche von P. Thenard, obgleich an sich unvollständig, bieten desshalb besonderes Interesse, weil zu jener Zeit, ausser dem Kakodyl, noch keine Verbindung eines Alkoholradicals mit einem Element der Stickstoffgruppe oder mit einem Metall bekannt und weil selbst das Kakodyl noch nicht als Methylverbindung erkannt war. Die von Thenard bei diesen Versuchen zuerst angewandte Reaction hat seitdem, mehr oder weniger modificirt, die Entdeckung einer grossen Anzahl höchst merkwürdiger Verbindungen der Alkoholradicale ermöglicht.

Spätere Versuche von Berlé*) durch Einwirkung von Aethyljodid auf Phosphornatrium oder durch Erhitzen von Aethyljodid mit Phosphor und Natrium Phosphoräthylverbindungen darzustellen blieben ohne bestimmtes Resultat.

Auch Hofmann und Cahours wandten anfangs ein der Thenard'schen Methode analoges Verfahren an. Sie fanden, dass bei Einwirkung von Aethyljodid oder Methyljodid auf Phosphornatrium wesentlich drei Verbindungen erhalten werden: 732.

Phosphodimethyl.	Trimethylphosphin.	Tetramethylphosphoniumjodid.
$P_2(\Theta H_3)_4$	$P(\Theta H_3)_3$	$P(\Theta H_3)_4J$

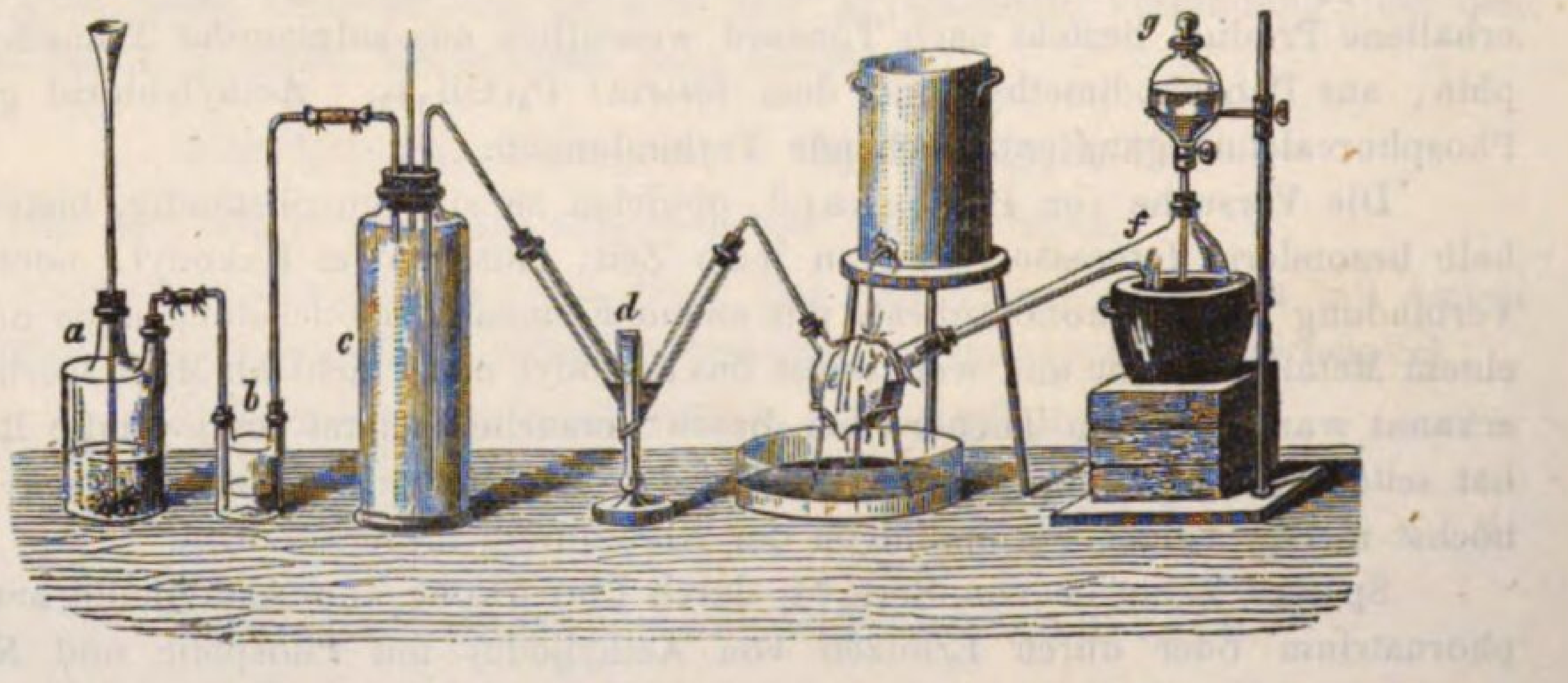
Die erste Verbindung ist die dem Kakodyl entsprechende selbstentzündliche Base von Thenard. Die zweite Base entspricht dem Trimethylamin, die dritte Substanz dem Tetramethylammoniumjodid. Die Schwierigkeit die bei der Reaction gleichzeitig entstehenden Producte zu trennen veranlasste dann den eingeschlagenen Weg zu verlassen und gewissermassen die umgekehrte Reaction in Anwendung zu bringen. Statt die Chlor- und Jodverbindung des Alkoholradicals auf eine Metallverbindung des Phosphors einwirken zu lassen, liess man die Chlorver-

*) Jahresber. 1855. 590.

bindung des Phosphors auf eine Metallverbindung des Alkoholradicals einwirken.

733. Triäthylphosphin: $P(\Theta_2H_5)_3$. Phosphorchlorür wirkt auf Zinkäthyl äusserst heftig ein, bisweilen mit Explosion. Mässigt man die Einwirkung indem man eine ätherische Lösung von Zinkäthyl anwendet und das Phosphorchlorür langsam zufliessen lässt, so tauscht das Phosphorchlorür: PCl_3 sein Chlor gegen das Aethyl des Zinkäthyls aus; es entsteht Triäthylphosphin: $P(\Theta_2H_5)_3$ und Zinkchlorid.

Zur Darstellung des Triäthylphosphins dient zweckmässig der folgende Apparat:



a. Kohlensäureapparat; b. Schwefelsäure-Waschflasche; c. Kohlensäure-Reservoir; d. Knierohr mit Phosphorchlorür; e. Vorlage; f. Retorte mit ätherischer Lösung von Zinkäthyl; g. Tropfapparat, Phosphorchlorür enthaltend. Das Phosphorchlorür des Knierohres d dient einerseits als regulirendes Flüssigkeitsventil und nimmt gleichzeitig die letzten Spuren des bei der sehr lebhaften Reaction fortgerissenen Zinkäthyls auf. Nach beendigter Reaction wird der Inhalt des Knierohrs und der Vorlage mit dem in der Retorte befindlichen Hauptproduct vereinigt und die obere Flüssigkeitsschicht, ein Gemisch von Aether mit überschüssigem Phosphorchlorür, von der dickflüssigen unteren Schicht, die beim Erkalten meist zu einer zähen Masse erstarrt, abgegossen. Das Product der Reaction ist eine Verbindung der Phosphorbase mit Zinkchlorid, aus welcher durch Destillation mit Kali die Base abgeschieden wird. Man bringt zweckmässig zu dem in der Retorte fest anhaftenden Harzkuchen Stücke von festem Kalihydrat und lässt durch den Tropfapparat Wasser zufliessen. Die Phosphorbase destillirt dabei durch die von der Reaction selbst erzeugte Wärme mit Wasserdämpfen über und sammelt sich in der Vorlage als auf dem Wasser schwimmende Oelschicht. Diese wird abgehoben, längere Zeit mit festem Kalihydrat zusammengestellt und im Wasserstoffstrom rectificirt.

In neuerer Zeit hat Cahours*) gefunden, dass auch durch Ein-

*) Ann. Chem. Pharm. CXII. 231.

wirkung von Aethyljodid auf Phosphorzink (durch Erhitzen von Zink in Phosphordämpfen erhalten) Triäthylphosphin entsteht.

Eigenschaften des Triäthylphosphins. Das Triäthylphosphin ist eine farblose, leicht bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 127⁰,5 siedet. Es ist leichter als Wasser (spec. Gew. = 0,812) und in Wasser völlig unlöslich; löslich in Alkohol und in Aether. Es besitzt einen durchdringenden, fast betäubenden Geruch, der in verdünntem Zustand dem Geruch der Hyacinthe ähnlich ist. 734.

Das Triäthylphosphin verbindet sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Brom, Jod, Schwefel und Selen. Die entstandenen Verbindungen enthalten stets 2 Aequivalente des einwirkenden Elementes; z. B.: 735.

Triäthylphosphinoxyd	$P(Ɵ_2H_5)_3Ɵ$
Triäthylphosphinsulfid	$P(Ɵ_2H_5)_3S$
Triäthylphosphinchlorid	$P(Ɵ_2H_5)_3Cl_2$

Das Triäthylphosphin oxydirt sich leicht, schon durch den Sauerstoff der Luft unter starker Erwärmung und reichlicher Ozonbildung. Bringt man die Base mit Sauerstoffgas zusammen, so entstehen weisse Dämpfe und es tritt häufig Entzündung ein. Steckt man einen mit Triäthylphosphin getränkten Papierstreifen in eine mit Sauerstoff gefüllte Röhre und taucht diese in warmes Wasser, so tritt nach wenigen Augenblicken eine heftige Explosion ein. Auch mit Chlor, Brom und Jod verbindet sich das Triäthylphosphin direct; die Wärmeentwicklung steigert sich häufig bis zur Entzündung. Lässt man die Base in Chlorgas tropfen, so entzündet sich jeder Tropfen. Das Triäthylphosphin verbindet sich ferner direct mit Schwefel. Bringt man Schwefel auf Triäthylphosphin, so schmilzt der Schwefel zu einer auf der Flüssigkeit tanzenden Kugel und löst sich allmälig auf; die klare Flüssigkeit erstarrt beim Erkalten zu einer prachtvollen Krystallmasse. — Lässt man Sauerstoff, Chlor oder Schwefel etc. auf die wässrige oder ätherische Lösung des Triäthylphosphins einwirken, so ist die Reaction weit weniger heftig.

Die durch directe Vereinigung des Triäthylphosphins mit den Elementen entstehenden Verbindungen sind sämmtlich krystallisirbar. Namentlich wird die Schwefelverbindung leicht in grossen Krystallnadeln erhalten, die bei 94⁰ schmelzen und bei 88⁰ wieder erstarren. Sie sind in kaltem Wasser wenig, in siedendem in reichlicher Menge löslich; auch Alkohol und Aether lösen das Sulfid. Das Triäthylphosphinoxyd siedet bei etwa 240⁰ und erstarrt beim Erkalten zu strahlich-krystallinischer Masse. Es ist sehr zerfliesslich, in Wasser und Alkohol in jedem Verhältniss, in Aether nur wenig löslich; von Kalilauge wird es aus der wässrigen Lösung als Oel abgeschieden. Durch Einwirkung von Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure auf Triäthylphosphinoxyd werden Triäthylphosphin-chlorid, bromid oder jodid erhalten; durch Schwefelsäure oder Salpetersäure entstehen schwierig krystallisirbare Salze.

Das Triäthylphosphin verbindet sich ferner direct mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, mit Schwefelsäure und Salpetersäure. Alle diese 736.

Verbindungen sind, wiewohl schwierig, krystallisirbar. Die salzsaure Verbindung gibt mit Platinchlorid ein in kaltem Wasser schwer, in Alkohol und Aether unlösliches Platinsalz von der Zusammensetzung:

Triäthylphosphonium-Platinchlorid $P(\Theta_2H_5)_3HCl + PtCl_2$.

737. *Teträthylphosphoniumverbindungen.* Das Triäthylphosphin verbindet sich direct mit Aethyljodid zu Teträthylphosphoniumjodid:

$$P(\Theta_2H_5)_3 + (\Theta_2H_5)J = P(\Theta_2H_5)_4J$$

Vermischt man Triäthylphosphin mit Jodäthyl, so tritt nach einigen Augenblicken eine heftige Reaction ein, die Flüssigkeit zeigt ein explosionsartiges Aufwallen und erstarrt beim Erkalten zu weisser Krystallmasse. Wird eine ätherische Lösung der Base angewandt, so erfolgt die Reaction langsam.

Das *Teträthylphosphoniumjodid* ist in Wasser sehr löslich, weniger in Alkohol, unlöslich in Aether; Aether fällt die alkoholische Lösung, aus der wässrigen Lösung scheidet Kalilauge das Jodid unverändert aus (vgl. §. 723). Behandelt man das Teträthylphosphoniumjodid mit Silberoxyd, so erhält man *Teträthylphosphoniumhydrat*, dessen wässrige, stark alkalische Lösung leicht Kohlensäure anzieht und beim Verdunsten eine krystallinische, äusserst zerfliessliche Masse lässt. Durch Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure oder Salpetersäure zur Lösung des Hydrats werden sehr zerfliessliche und nur schwer krystallisirende Salze erhalten. Das Chlorid gibt mit *Platin-* und *Gold*chlorid krystallisirende Doppelsalze:

Teträthylphosphonium-Platinchlorid $P(\Theta_2H_5)_4Cl + Pt\,Cl_2$
Teträthylphosphonium-Goldchlorid $P(\Theta_2H_5)_4Cl + AuCl_3$

738. Wird eine wässrige Lösung von *Teträthylphosphoniumhydrat* der Destillation unterworfen, so geht anfangs nur Wasser über, später entweicht unter plötzlichem Aufschäumen Aethylwasserstoff und bei 240^0 destillirt dann *Triäthylphosphinoxyd* über, welches in Vorlage und Retortenhals krystallinisch erstarrt:

Teträthylphosphoniumhydrat.		Triäthylphosphinoxyd.		Aethylwasserstoff.
$\left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$=$	$P(\Theta_2H_5)_3\Theta$	$+$	$(\Theta_2H_5)H$

Die Zersetzung des Teträthylphosphoniumhydrats durch Hitze ist also völlig verschieden von der der entsprechend zusammengesetzten Stickstoffbasen. Während bei diesen eine flüchtige Ammoniakbase (Nitrilbase) und ein dem Wassertyp zugehöriger Körper entstehen, z. B.:

Tetramethylammoniumhydrat.		Trimethylamin.		Methylalkohol.
$\left.{N(\Theta H_3)_4 \atop H}\right\}\Theta$	=	$N(\Theta H_3)_3$	+	$\left.{\Theta H_3 \atop H}\right\}\Theta$

bleibt bei der Phosphorverbindung der Sauerstoff bei der phosphorhaltigen Gruppe und es löst sich eine dem Wasserstofftyp zugehörige Verbindung los.

Lässt man auf Triäthylphosphin statt des Aethyljodids Methyl- oder Amyljodid einwirken, so entstehen: 739.

Triäthylmethylphosphoniumjodid $P(\Theta_2H_5)_3(\Theta H_3)\ J$

Triäthylamylphosphoniumjodid $P(\Theta_2H_5)_3(\Theta_5H_{11})J$

Durch Einwirkung von Zinkmethyl auf Phosphorchlorür entsteht Trimethylphosphin: $P(\Theta H_3)_3$. Dieses siedet zwischen 40^0 und 42^0 (vgl. §. 731), es verhält sich dem Triäthylphosphin völlig analog. Wird Trimethylphosphin mit Methyljodid zusammengebrannt, so entsteht: 740.

Tetramethylphosphoniumjodid $P(\Theta H_3)_4J$

Ebenso bilden Aethyl- oder Amyljodid:

Trimethyläthylphosphoniumjodid $P(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_5)\ J$

Trimethylamylphosphoniumjodid $P(\Theta H_3)_3(\Theta_5H_{11})J$.

Alle diese Verbindungen verhalten sich dem Teträthylphosphoniumjodid völlig analog.

Die aus Triäthylphosphin durch Einwirkung von Aethylenbromid und von Schwefelkohlenstoff entstehenden Abkömmlinge werden später gelegentlich dieser Körper beschrieben (vgl. auch §. 726).

Im Folgenden sind die bis jetzt bekannten Phosphorbasen der Alkoholradicale und Repräsentanten ihrer einfacheren Verbindungen zusammengestellt. Um die chemische Natur dieser organischen Verbindungen besser hervortreten zu lassen, vergleichen wir dieselben mit unorganischen Verbindungen des Phosphors, statt, wie dies gewöhnlich geschieht, auf die entsprechenden Stickstoffverbindungen als Typen zu beziehen. 741.

Verbindungen der Phosphinbasen.				Verbindungen der Phosphoniumbasen.
Typus: PH_3 oder PCl_3	PH_4J —	— PCl_5	— $PCl_3\Theta$	PH_4J
$P(\Theta H_3)_3$	$P(\Theta H_3)_3HCl$	$P(\Theta H_3)_3Cl_2$	$P(\Theta H_3)_3\Theta$	$P(\Theta H_3)_4$ J
				$P(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_5)$ J
				$P(\Theta H_3)_3(\Theta_5H_{11})$ J
				$P(\Theta_2H_5)_3(\Theta H_3)$ J
$P(\Theta_2H_5)_3$	$P(\Theta_2H_5)_3HCl$	$P(\Theta_2H_5)_3Cl_2$	$P(\Theta_2H_5)_3\Theta$	$P(\Theta_2H_5)_4$ J
				$P(\Theta_2H_5)_3(\Theta_5H_{11})$J

Platinhaltige und goldhaltige Phosphorbasen sind von Hofmann *) durch Einwirkung von Platinchlorid oder Goldchlorid auf die alkoholische Lösung des Triäthylphosphins dargestellt worden, aber bis jetzt nicht näher beschrieben.

Platotriäthylphosphoniumchlorid $P(\Theta_2H_5)_3Pt.Cl$

Aurotriäthylphosphoniumchlorid $P(\Theta_2H_5)_3Au.Cl.$

Arsenbasen der Alkoholradicale.

642. Die erste arsenhaltige Kohlenstoffverbindung wurde vor jetzt 100 Jahren (1760) von Cadet bei Destillation von arseniger Säure mit essigsaurem Kali entdeckt. Lange Zeit blieb diese merkwürdige Substanz (Cadet's rauchende arsenikalische Flüssigkeit) ohne weitere Berücksichtigung und, einige Versuche von Thenard 1804 abgerechnet, ohne weitere Untersuchung. Ausführliche Untersuchungen von Bunsen (1837—1843) zeigten dann, dass die Cadet'sche Flüssigkeit und die zahlreichen aus ihr erhaltenen Abkömmlinge einen gemeinschaftlichen Bestandtheil Θ_2H_6As (= C_4H_6As) enthalten, der von Bunsen in isolirtem Zustand dargestellt, als Radical aller dieser Verbindungen erkannt und als Kakodyl bezeichnet wurde. Ueber die Constitution dieses Radicals wurden, von Dumas, Laurent, Gerhardt u. A., zahlreiche Hypothesen aufgestellt; aber erst in neuester Zeit wurde die von Kolbe ausgesprochene Vermuthung das Kakodyl sei Arsendimethyl ($As(\Theta H_3)_2$) durch Versuche von Frankland ***) wahrscheinlich gemacht und bald nachher von Cahours und Riche †) auf dem Weg des Experimentes bestätigt. Die letzteren Chemiker entdeckten das Trimethylarsin und die Verbindungen des Tetramethylarsoniums. Gleichzeitig hatte Landolt ††) die entsprechen-

*) Ann. Chem. Pharm. CIII. 357.

**) ibid. XXXVII. 1; XLII. 14; XLVI. 1.

***) ibid. LXXI. 215.

†) ibid. LXXXVIII. 318; XCII. 361. — Jahresber. 1853. 487; 1854. 527.

††) ibid. LXXXIX. 301; XCII. 365. — Jahresber. 1853. 487; 1854. 530.

den Aethylverbindungen: Arsendiäthyl, Triäthylarsin und Teträthylarsonium dargestellt. Arsenverbindungen, die gleichzeitig zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten, wurden von Cahours und Riche beschrieben.

Die Entdeckung der Arsenmonomethylverbindungen verdankt man Baeyer *) (1858), dessen umfassende Untersuchung zuerst ein klares Licht warf auf die Beziehungen der verschiedenen Arsenverbindungen untereinander, und gleichzeitig ein besseres Verständniss auch der übrigen Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe und mit einigen Metallen ermöglichte.

Die Verbindungen des **Arsens** mit **Methyl** und **Chlor** sind be- 743.
sonders geeignet die Beziehungen der verschiedenen Verbindungen des Arsens mit den Alkoholradicalen zu zeigen. Im Folgenden sind diese Verbindungen zusammengestellt. Man kann sie in zwei Reihen ordnen. Die Verbindungen der ersten Reihe sind nach dem Tupus: $\overset{'''}{R} . 3 \overset{'}{R}$; die der zweiten Reihe nach dem Typus: $\overset{'''}{R} + 5 \overset{'}{R}$ oder $\overset{'''}{R} . 3 \overset{'}{R} + 2 \overset{'}{R}$ zusammengesetzt (vgl. §. 704. Me = Methyl = ΘH_3).

	Typus: NH_3.	Typus: NH_4Cl.	
(2)	As Me Me Me	As Me Me Me Me Cl	(1)
(4)	As Me Me Cl	As Me Me Me Cl Cl	(3)
(6)	As Me Cl Cl	As Me Me Cl Cl Cl	(5)
	As Cl Cl Cl	As Me Cl Cl Cl Cl	(7)

Die Verbindungen der ersten Reihe besitzen die §. 704 als für die Substanzen von der Formel: $\overset{'''}{R} . 3 R$ charakteristisch erkannte Eigenschaft, sich direct mit einer Verbindung von der Formel: $2 \overset{'}{R}$ zu vereinigen; und zwar verbinden sich die drei methylhaltigen Verbindungen direct mit 2 Atomen Chlor; das erste Glied der Reihe (Trimethylarsin) ausserdem noch mit den Chloriden oder Jodiden der Alkoholradicale. — Die Verbindungen der zweiten Reihe ($\overset{'''}{R} . 3 \overset{'}{R} + 2 \overset{'}{R}$) erleiden sämmtlich beim Erhitzen Zersetzung, indem sie zu $2 \overset{'}{R}$ und $\overset{'''}{R} . 3 \overset{'}{R}$ zerfallen. Dabei wird stets Methylchlorid: $(\Theta H_3)Cl$ ausgeschieden und es entsteht mithin eine der ersten Reihe zugehörige Verbindung, die das Radical Methyl einmal weniger enthält.

Alle diese Substanzen verhalten sich, insofern sie Chlor enthalten, bei geeigneten Reactionen wie die Chloride von Radicalen, deren Atomigkeit ausgedrückt ist durch die Anzahl der Chloratome, die in der Substanz enthalten sind (vgl. §. 297).

*) Ann. Chem. Pharm. CVII. 257. — Jahresber. 1858. 379.

Man hat demnach:

Tetramethylarsonium	$As(\text{Ꞓ}H_3)_4$	einatomig.
Trimethylarsin	$As(\text{Ꞓ}H_3)_3$	zweiatomig.
Arsendimethyl	$As(\text{Ꞓ}H_3)_2$	einatomig und dreiatomig.
Arsenmonomethyl	$As(\text{Ꞓ}H_3)$	zweiatomig und vieratomig.

744. Das Tetramethylarsoniumchlorid (Nr. 1. der Tabelle) entspricht dem Tetramethylammonium- und dem Tetraäthylphosphoniumchlorid; es verhält sich wie das Chlorid eines einatomigen Radicals: Tetramethylarsonium, dessen Verbindungen sämmtlich denen der entsprechenden Stickstoff- und Phosphorbasen völlig analog sind.

Das Trimethylarsin (Nr. 2.) entspricht dem Trimethylamin und dem Triäthylphosphin. In seinen Eigenschaften schliesst es sich enger an die letztere Verbindung an. Aber während diese ebensowohl mit HCl als mit Cl_2 oder mit Θ sich zu verbinden im Stande ist, vereinigt sich das Trimethylarsin nur noch mit Cl_2 oder mit Θ. Es erzeugt so:

Trimethylarsinchlorid (Nr. 3.) und entsprechende Verbindungen des zweiatomigen Trimethylarsins, z. B.:

Trimethylarsinchlorid	$As(\text{Ꞓ}H_3)_3Cl_2$
Trimethylarsinbromid	$As(\text{Ꞓ}H_3)_3Br_2$
Trimethylarsinoxyd	$As(\text{Ꞓ}H_3)_3\Theta$
Trimethylarsinsulfid	$As(\text{Ꞓ}H_3)_3S$

Das Arsendimethylchlorid (Nr. 4.) verhält sich wie das Chlorid des einatomigen Radicals: Arsendimethyl oder Kakodyl. Die Verbindungen dieses Radicals sind z. B.:

Typus: HH	HCl	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S$
$[As(\text{Ꞓ}H_3)_2]_2$	$As(\text{Ꞓ}H_3)_2 . Cl$	$\left.\begin{matrix}As(\text{Ꞓ}H_3)_2\\As(\text{Ꞓ}H_3)_2\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}As(\text{Ꞓ}H_3)\\As(\text{Ꞓ}H_3)\end{matrix}\right\}S$
Kakodyl.	Kakodylchlorid.	Kakodyloxyd.	Kakodylsulfid.

Im Arsendimethyltrichlorid (Kakodyltrichlorid) (Nr. 5.) spielt dieselbe Atomgruppe die Rolle eines dreiatomigen Radicals. Ebenso in der Kakodylsäure und dem s. g. basischen Kakodylsuperchlorid. Man hat:

Typus: H_3Cl_3	$2\ H_2\Theta$	$2\ H_2\Theta + HCl$
$\overset{'''}{As}(\text{Ꞓ}H_3)_2 . Cl_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{As}(\text{Ꞓ}H_3)_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{As}(\text{Ꞓ}H_3)_2\\H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2\\Cl.\end{matrix}$
Kakodyltrichlorid.	Kakodylsäure.	Basisches Kakodylsuperchlorid.

Das Arsenmonomethylchlorid (Nr. 6.) ist das Chlorid des

zweiatomigen Arsenmonomethyls. Die ihm entsprechenden Verbindungen sind:

Typus:	$2\,HCl$	$2\,HJ$	H_2O	H_2S
	$As(\overset{''}{C}H_3).Cl_2$	$As(\overset{''}{C}H_3).J_2$	$As(\overset{''}{C}H_3).O$	$As(\overset{''}{C}H_3).S$
	Arsenmonomethylchlorid.	Arsenmonomethyljodid.	Arsenmonomethyloxyd.	Arsenmonomethylsulfid.

Im *Arsenmonomethyltetrachlorid* (Nr. 7.) endlich und ebenso in der aus dem Arsenmonomethyldichlorid durch Oxydation entstehenden *Arsenmonomethylsäure* ist dasselbe Arsenmonomethyl vieratomig. Man hat:

Typus:	$4\,HCl$	$3\,H_2O$
	$As(\overset{''''}{C}H_3).Cl_4$	$\left.\begin{matrix}As(\overset{''''}{C}H_3)\\H_2\end{matrix}\right\}O_3$
	Arsenmonomethyltetrachlorid.	Arsenmonomethylsäure.

Von besonderem Interesse sind diejenigen Reactionen, bei welchen 745.
die Arsenmethylradicale bei Beibehaltung ihrer Zusammensetzung ihre *Basicität* ändern (vgl. §§. 289, 309).

Das Arsendimethylchlorid verbindet sich, wie schon erwähnt, direct mit Chlor zu Arsendimethyltrichlorid. Aus dem *ein* atomigen Chlorid wird ein *drei* atomiges, welches mit Wasser in der That zunächst basisches Kakodylsuperchlorid und dann Kakodylsäure erzeugt. Die Kakodylsäure, eine Verbindung desselben *drei* atomigen Radicals, entsteht auch durch Oxydation (mittelst Quecksilberoxyd z. B.) des Kakodyloxyds, in welchem dieselbe Atomgruppe *ein* atomig ist. Durch Einwirkung von Salzsäure auf Kakodylsäure wird basisches Kakodylsuperchlorid, durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Kakodylsäure wird Kakodyltrichlorid (Arsendimethyltrichlorid) erhalten.

In derselben Weise entsteht aus dem *zwei* atomigen Arsenmonomethyldichlorid durch directe Vereinigung mit Chlor das *vier* atomige Arsenmonomethyltetrachlorid und durch Oxydation mittelst Silberoxyd die Arsenmonomethylsäure, die dasselbe *vier* atomige Radical enthält.

Der Uebergang des *ein* atomigen Arsendimethyls in das *drei*-atomige und ebenso der Uebergang des *zwei* atomigen in das *ein* atomige Arsenmonomethyl ist also stets eine Oxydation und zwar entweder durch directe Vereinigung mit Chlor oder durch Einwirkung eines oxydirenden Metalloxyds.

Von Interesse sind ferner die Reactionen, bei welchen die Arsen- 746.
methylverbindungen durch Austritt von Methylchlorid in Verbindungen eines an Methyl ärmeren Radicales übergehen (vgl. §. 303). Die Verbindungen der

Salmiakreihe (zweite Reihe der Tabelle §. 743) verlieren, wie erwähnt, bei Einwirkung der Wärme Methylchlorid und geben Verbindungen der Ammoniakreihe ($\overset{'''}{R} \,.\, 3\,\overset{'}{R}$).

So zerfällt Tetramethylarsoniumjodid zu Trimethylarsin und Methyljodid:

$$As(\Theta H_3)_4J \;=\; As(\Theta H_3)_3 \;+\; \Theta H_3.J$$

Das Trimethylarsinchlorid zersetzt sich ebenfalls beim Erhitzen, wahrscheinlich in:

$$As(\Theta H_3)_3.Cl_2 \;=\; As(\Theta H_3)_2.Cl \;+\; \Theta H_3.Cl$$

Vom Arsendimethyltrichlorid ist nachgewiesen, dass es zu Arsenmonomethyldichlorid und Methylchlorid zerfällt:

$$As(\Theta H_3)_2.Cl_3 \;=\; As(\Theta H_3).Cl_2 \;+\; \Theta H_3.Cl$$

Das Arsenmonomethyltetrachlorid endlich ist nur in Kältegemischen beständig und zersetzt sich sobald die Temperatur sich dem Gefrierpunkt nähert nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Arsenmonomethyl-tetrachlorid.}}{As(\Theta H_3).Cl_4} \;=\; AsCl_3 \;+\; \Theta H_3.Cl$$

Da nun jedes Glied der Ammoniakreihe sich direct mit Cl_2 zu verbinden im Stande ist, um ein durch Wärme in der oben besprochenen Weise zersetzbares Chlorid der Salmiakreihe zu erzeugen, so kann man in indirecter Weise von jedem Glied der Ammoniakreihe auf das nächst niedere Glied herabsteigen.

Dieser Uebergang ist stets eine Aufeinanderfolge zweier Reactionen, es entsteht zunächst durch directe Vereinigung mit Chlor ein Körper der Salmiakreihe, der dann zerfällt. Wird die Reaction bei Wärmegraden vorgenommen, bei welchen das betreffende Glied der Salmiakreihe nicht beständig ist, so treten direct dessen Spaltungsproducte auf und die Reaction kann dann, indem man von der ephemeren Bildung des Zwischenproductes absieht, aufgefasst werden als doppelter Austausch. Man hat z. B.:

Arsenmonomethylchlorid. Arsenchlorid Methylchlorid.

$$AsClCl\,\boxed{(\Theta H_3)} \diagdown \boxed{Cl}\,Cl \;=\; AsCl_3 \;+\; \Theta H_3.Cl$$

oder:

Arsendimethylchlorid. Arsenmonomethylchlorid. Methylchlorid.

$$AsCl(\Theta H_3)\,\boxed{(\Theta H_3)} \diagdown \boxed{Cl}\,Cl \;=\; As(\Theta H_3).Cl_2 \;+\; \Theta H_3.Cl$$

Man kann demnach die Glieder der Ammoniakreihe als Trimethylarsin ansehen, in welchen 1, 2 oder 3 Methyl durch Chlor ersetzt sind; gerade so wie man sie umgekehrt als Chlorarsen betrachten kann, dessen Chlor durch Methyl vertreten ist.

Bemerkenswerth ist ferner, dass auch ein Aufsteigen in der Reihe 747.
der nach der Formel: $\overset{'''}{R} . 3 \overset{'}{R}$ zusammengesetzten Arsenverbindungen möglich ist. Durch Einwirkung von Zinkmethyl kann nämlich das Chlor des Arsendimethylchlorids (Kakodylchlorids) gegen Methyl ausgetauscht werden; es entsteht Trimethylarsin. Ebenso wird bei Einwirkung von Chlorarsen auf Zinkmethyl, indem die drei Atome Chlor gegen Methyl ausgetauscht werden, Trimethylarsin erhalten.

Endlich verdient erwähnt zu werden, dass bei Einwirkung von Me- 748.
thyljodid auf freies Kakodyl Zersetzung eintritt, indem Kakodyljodid (Arsendimethyljodid) und Tetramethylarsoniumjodid entsteht:

Kakodyl.		Methyljodid.		Kakodyljodid.		Tetramethylarsoniumjodid.
$\left.\begin{matrix} As(\Theta H_3)_2 \\ As(\Theta H_3)_2 \end{matrix}\right\}$	+	$2\ \Theta H_3 . J$	=	$As(\Theta H_3)_2 . J$	+	$As(\Theta H_3)_4 J$

Die Zersetzung kann aufgefasst werden als Aufeinanderfolge zweier Reactionen. In der ersten wird Trimethylarsin erzeugt, welches sich dann mit Methyljodid zu Tetramethylarsoniumjodid vereinigt:

$$1)\quad \left\{\begin{matrix} As(\Theta H_3)_2 \quad J\ \Theta H_3 \\ As(\Theta H_3)_2 \end{matrix}\right. = As(\Theta H_3)_2 . J + As(\Theta H_3)_3$$

$$2)\quad As(\Theta H_3)_3 + \Theta H_3 . J = As(\Theta H_3)_4 J$$

Wie das Methyljodid wirkt auch Methylbromid und die entsprechenden Aethyl- und Amylverbindungen.

Arsenäthylverbindungen. Die äthylhaltigen Arsenbasen sind 749.
bis jetzt weniger erforscht als die entsprechenden Methylverbindungen. Man kennt Teträthylarsoniumverbindungen, ferner Triäthylarsin und seine Verbindungen und endlich Arsendiäthyl (Aethylkakodyl) und Verbindungen dieses Radicals. Die den Arsenmonomethylverbindungen entsprechenden Aethylverbindungen sind bis jetzt nicht bekannt.

Arsenbasen mit verschiedenen Alkoholradicalen. Man 750.
kennt bis jetzt nur Arsoniumbasen, welche verschiedene Alkoholradicale enthalten.

Da die Jodide und Bromide der Arsoniumbasen durch zwei wesentlich verschiedene Reactionen erhalten werden können, so sind zwei Gruppen von intermediären Arsoniumbasen bekannt:

1) Durch Einwirkung des Bromids oder Jodids eines Alkoholradicals auf eine Arsinbase entsteht das Salz einer Arsoniumbase, die drei gleiche und ein verschiedenes Alkoholradical enthält. Man kennt:

Trimethyläthylarsoniumjodid	$As(\Theta H_3)_3(\Theta_2 H_5)J$
Triäthylmethylarsoniumjodid	$As(\Theta_2 H_5)_3(\Theta H_3)J$

2) Bei Einwirkung von Arsendimethyl (Kakodyl) auf Aethyl-chlorid, bromid oder jodid, oder auf entsprechende Amylverbindungen, entstehen Verbindungen, die auf 2 Methyl zwei Aethyl oder zwei Amyl enthalten, z. B.:

Dimethyldiäthylarsoniumjodid	$As(\Theta H_3)_2(\Theta_2H_5)_2J$
Dimethyldiamylarsoniumjodid	$As(\Theta H_3)_2(\Theta_5H_{11})_2J$.

Bildung und Darstellung der Arsenbasen.

Die Arsenbasen der Alkoholradicale können durch drei wesentlich verschiedene Reactionen erhalten werden.

751. I. Durch Einwirkung der Jodide oder Bromide der Alkoholradicale auf Arsen oder auf Arsenmetalle (besonders Arsenzink, Arsennatrium).

1) Erhitzt man Methyljodid oder Aethyljodid mit metallischem Arsenik auf 160° — 200°, so entstehen in grossen orangerothen Tafeln krystallisirende Doppelverbindungen:

$$As(\Theta H_3)_4J + AsJ_3$$
$$As(\Theta_2H_5)_4J + AsJ_3$$

Unterwirft man diese Doppeljodide der Destillation, so findet Zersetzung statt und es destillirt wesentlich Trimethylarsin oder Triäthylarsin. Kocht man die Doppeljodide mit Kalilauge, so wird Kaliumjodid und arsenigsaures Kali gebildet und es scheidet sich ein schweres beim Erkalten krystallisirendes Oel aus, welches Tetramethylarsoniumjodid oder Tetraäthylarsoniumjodid ist. (Cahours und Riche, Cahours*).

2) Erhitzt man Verbindungen von Arsen und Zink (oder Cadmium) mit Methyljodid oder Aethyljodid auf 175° — 180°, so entstehen graue Massen, aus welchen heisser Alkohol Doppeljodide auszieht, die beim Verdunsten in glänzenden Krystallen erhalten werden:

$$2\ As(\Theta H_3)_4J + \overset{''}{Zn}J_2 \qquad 2\ As(\Theta H_3)_4J + \overset{''}{Cd}J_2$$

$$2\ As(\Theta_2H_5)_4J + \overset{''}{Zn}J_2 \qquad 2\ As(\Theta_2H_5)_4J + \overset{''}{Cd}J_2$$

Kocht man diese Verbindungen mit Kalilauge, so entsteht, neben Jodkalium und Zinkoxyd, Tetramethylarsonium- oder Tetraäthylarsonium-jodid (wie bei 1) [Cahours].

3) Aethyljodid wirkt auf Arsennatrium (dem man zweckmässig 4 — 5

*) Ann. Chem. Pharm. CII. 228.

Theile Quarzsand zusetzt) schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, durch die bei der Reaction erzeugte Wärme destillirt das überschüssige Methyljodid grösstentheils ab. Zieht man das Product mit Aether aus, setzt Alkohol zu, verdunstet den Aether und giesst zur alkoholischen Lösung Wasser, so bleibt Tetraäthylarsoniumjodid in Lösung, während Arsendiäthyl gefällt wird. Das letztere enthält, wenn alles überschüssige Aethyljodyd abdestillirt war, Triäthylarsin, welches durch fractionirte Destillation vom Arsendiäthyl getrennt wird. Unterwirft man das Rohproduct der Darstellung direct der Destillation, so geht anfangs Aethyljodid über, dann Triäthylarsin und endlich Arsendiäthyl. Im Destillat bildet sich durch Vereinigung des Triäthylarsins mit Jodäthyl krystallisirtes Tetraäthylarsoniumjodid, und zwar namentlich dann in grosser Menge, wenn die Producte zusammen aufgefangen werden und längere Zeit stehen (Landolt).

Methyljodid wirkt auf Arsennatrium in derselben Weise ein. Man erhält durch Destillation Arsendimethyl (Kakodyl), Trimethylarsin und Tetramethylarsoniumjodid. (Cahours und Riche).

II. Durch Einwirkung von Zinkäthyl oder Zinkmethyl auf Arsenchlorür entstehen Triäthylarsin oder Trimethylarsin, (vgl. §. 733). [Cahours und Hofmann, Hofmann*)] 752.

III. Durch Destillaton eines Gemenges von essigsaurem Kali mit arseniger Säure wird Arsendimethyloxyd (Kakodyloxyd) erhalten, welchem eine kleine Menge Arsendimethyl (Kakodyl) beigemengt ist, wodurch das Rohproduct an der Luft selbstentzündlich wird. [Cadet, Bunsen.] 753.

Die Bildung einer Methylverbindung aus der Essigsäure ist an sich leicht verständlich (vgl. Methylwasserstoff §. 626, Radical-Methyl §. 627 und Essigsäure). Die Zersetzung wird wahrscheinlich ausgedrückt durch die Gleichung **):

$$As_2\Theta_3 + 4\ \Theta_2H_3K\Theta_2 = As_2(\Theta_2H_3)_4\Theta + 2\ \Theta\Theta_3K_2 + 2\ \Theta\Theta_2$$

Arsenige Säure.	Essigsäure-Kali.	Kakodyloxyd.	Kohlensäure-Kali.	Kohlensäure.

*) Ann. Chem. Pharm. CII. 375.

**) Man kann sich von der Zersetzung in der Weise Rechenschaft geben, dass man annimmt, die arsenige Säure tausche 2 Atome Θ gegenje 2 Methyl aus:

$$\Theta\begin{cases} As\ \boxed{\Theta} & \boxed{(\Theta H_3)_2}\ K_2(\Theta\Theta_2)_2 \\ As\ \boxed{\Theta} & \boxed{(\Theta H_3)_2}\ K_2(\Theta\Theta_2)_2 \end{cases} = \Theta\begin{cases} As(\Theta H_3)_2 \\ As(\Theta H_3)_2 \end{cases} + 2\Theta\Theta_3K_2 + 2\Theta\Theta_2.$$

Aber es entstehen gleichzeitig auch secundäre Producte. Neben der Kohlensäure entweicht Methylwasserstoff; das Destillat trennt sich in zwei Schichten, von welchen die untere rohes Kakodyloxyd (Alkarsin) ist, (aus welchem sich arsenige Säure und Arsen absetzt) während die obere eine wässrige Lösung dieser Körper ist, die ausserdem noch Essigsäure und Aceton enthält. Der Rückstand ist kohlensaures Kali mit Kohle und Arsenik.

Zur Darstellung erhitzt man zweckmässig ein Gemenge von gleichen Theilen arseniger Säure und essigsaurem Kali in einer mit einem Kühlrohr versehenen Glasretorte, die im Sandbad allmählig erhitzt wird. Zur Reinigung wird die schwerere Schicht des Destillates mehrmals mit Wasser gewaschen und dann mit Wasser destillirt. Das so erhaltene Alkarsin (Kakodylhaltiges Kakodyloxyd) kann durch Destillation über Baryt oder Kalk getrocknet werden.

Dass aus Arsendimethylverbindungen andere Arsenbasen erhalten werden können, ist oben §§. 748, 750 schon angegeben.

Ob andere mit der Essigsäure homologe Säuren bei Destillation mit arseniger Säure dem Kakodyl entsprechende Verbindungen liefern, ist bis jetzt nicht mit Sicherherheit nachgewiesen *).

754 Die theoretische Wichtigkeit vieler Arsenbasen der Alkoholradikale lässt es zweckmässig erscheinen, den im Vorhergehenden mitgetheilten allgemeinen Betrachtungen einige weitere Details beizufügen; eine ausführliche Beschreibung aller hierhergehörigen, namentlich aller vom Kakodyl sich ableitenden Verbindungen würde die Grenzen dieses Werkes überschreiten.

Arsenmethylverbindungen.

Tetramethylarsoniumverbindungen sind bis jetzt durch Einwirkung von Methyljodid auf Arsen, auf Arsenzink und auf Kakodyl dargestellt (vgl. §. 751 Nr. I. 1, 2). Das Tetramethylarsoniumjodid ist eine krystallisirte Verbindung, die sich beim Erhitzen in Trimethylarsin und Methyljodid zerlegt; von Kalilauge wird es nicht angegriffen; durch Silberoxyd wird das Jod entzogen und eine stark kaustische Lösung von Tetramethylarsoniumhydrat erhalten, die beim Verdunsten Krystalle hinterlässt und mit Schwefelsäure und Salpetersäure zerfliessliche krystallisirbare Salze bildet.

Das Trimethylarsin siedet bei 120⁰.

Arsendimethylverbindungen, Kakodylverbindungen.

1) Verbindungen des einatomigen Arsendimethyls. Bei Einwirkung von Methyljodid auf Arsen oder Arsenzink wird Arsendimethyl (Radical-Kakodyl) als der bei 165 — 170⁰ siedende Theil des Destillates erhalten. Das bei Destillation von essigsaurem Kali mit arseniger Säure gewonnene Product: Alkarsin, ist ein Gemenge von Kakodyloxyd mit etwas Kakodyl; es siedet bei

*) Vgl. Wöhler: Jahresb. 1847 — 48, 494. Ann. Chem. Pharm. LXVIII. 127. Gibbs: Jahresb. 1853, 439. Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 222.

etwa 150⁰ und gefriert bei 25⁰; es besitzt einen furchtbar widerlichen lang anhaftenden Geruch und ist selbstentzündlich. Es entzündet sich im Chlorgas, explodirt mit rauchender Salpetersäure oder mit Kalium; es oxydirt sich leicht, durch langsamen Luftzutritt, durch kalte concentrirte oder heisse verdünnte Salpetersäure oder durch leicht reducirbare Metalloxyde, zu Kakodylsäure. Das Radical-Kakodyl $= \left.\begin{matrix} As(\Theta H_3)_2 \\ As(\Theta H_3)_2 \end{matrix}\right\}$ ist von Bunsen durch Einwirkung von Kakodylchlorid auf Zink, (Zinn oder Eisen) bei 100⁰ und durch Einwirkung von Kakodylsulfid und Kakodylbromid auf Quecksilber dargestellt worden, es siedet bei 170⁰, entzündet sich bei Berührung mit Luft oder mit Chlor. Bei gemässigter Einwirkung von Sauerstoff oder von Chlor wird es zu Kakodyloxyd oder zu Kakodylchlorid; es verbindet sich ebenso direct mit Brom, Schwefel etc. — Das Kakodyloxyd $= \left.\begin{matrix} As(\Theta H_3)_2 \\ As(\Theta H_3)_2 \end{matrix}\right\}\Theta$ wird am zweckmässigsten durch Einwirkung von Kalilauge auf unter Wasser befindliches Kakodylchlorid und Destillation erhalten. Es ist eine nicht selbstentzündliche und nicht rauchende Flüssigkeit (Baeyer). — Das Kakodylchlorid $= As(\Theta H_3)_2 . Cl$ erhält man aus Alkarsin durch Uebergiessen mit rauchender Salzsäure, Zusetzen von gepulvertem Quecksilberchlorid und Destillation des entstandenen Krystallbreies. Man behandelt das Product mit Kalk und Chlorcalcium und rectificirt. Das Kakodylchlorid ist eine farblose bei etwa 100⁰ siedende Flüssigkeit, deren Dampf betäubend wirkt, durchdringend riecht und die Schleimhäute der Augen und Nase heftig angreift. Es verbindet sich mit Metallchloriden zu krystallisirenden Doppelchloriden. Das Kakodylbromid und Kakodyljodid sind dem Chlorid völlig analog. — Das Kakodylsulfid $= \left.\begin{matrix} As(\Theta H_3)_2 \\ As(\Theta H_3)_2 \end{matrix}\right\}S$ entsteht bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Alkarsin oder bei Destillation von Kalkodylchlorid mit Schwefelwasserstoffbaryum. Es ist eine an der Luft nicht rauchende, weit über 100⁰ siedende Flüssigkeit von durchdringendem dem Mercaptan und dem Alkarsin ähnlichem Geruch. Kakodylbisulfid $= [As(\Theta H_3)_2]_2S_2$ entsteht bei Erwärmen von Kakodylsulfid mit Schwefel oder bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Kakodylsäure, es bildet grosse, bei etwa 50⁰ schmelzende Krystalle. Ein dem Kakodylsulfid entsprechendes Selenid wird durch Destillation von Kakodylchlorid mit Selennatrium erhalten. — Cyankakodyl (Cyanarsin) $= As(\Theta H_3)_2 . \Theta N$ ist von Bunsen durch Destillation von Alkarsin mit concentrirter Blausäure oder mit Quecksilbercyanid erhalten worden. Es krystallisirt in grossen demantglänzenden Säulen, die bei 37⁰ schmelzen; es siedet bei 140⁰ und sublimirt bei Mittelwärme in schönen Krystallen. Es ist äusserst giftig. Alle diese Kakodylverbindungen sind in Wasser sehr wenig löslich.

2) Verbindungen des dreiatomigen Arsendimethyls. Kakodylsäure (Alkargen) $= \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime\prime}{As}(\Theta H_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_2$ entsteht durch langsame Oxydation des Alkarsins; am besten durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf unter Wasser befindliches Alkarsin. Sie krystallisirt in grossen wasserhellen Säulen, die bei 200⁰ unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Die Säure ist geruchlos und nicht giftig. Sie treibt Kohlensäure aus und gibt mit Basen zum Theil krystallisirbare Salze. — Eine der Kakodylsäure entsprechende Sulfokakodylsäure ist bis jetzt nur in Salzen bekannt. Diese entstehen durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf einige Kakodylsäure-Salze oder bei Zersetzung des Kakodylbisulfids durch einige Metalloxyde.

Das Kakodylbisulfid kann in der That als sulfokakodylsaures Kakodyl betrachtet werden. Man hat:

Bleisulfokakodylat.	Kakodylsulfokakodylat (Kakodylbisulfid)
$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{As}(\Theta H_3)_2 \\ Pb \end{matrix}\right\} S_2$	$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{As}(\Theta H_3)_2 \\ \overset{'}{As}(\Theta H_3)_2 \end{matrix}\right\} S_2$

Basisches Kakodylsuperchlorid (salzsaure Kakodylsäure) = $\left.\begin{matrix} \overset{'''}{As}(\Theta H_3)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} \Theta_2 \\ Cl \end{matrix}$ (Typus: $2H_2\Theta + HCl$) entsteht bei Einwirkung von gasförmiger oder von concentrirter wässriger Salzsäure auf Kakodylsäure (Bunsen) oder aus Kakodyltrichlorid durch Anziehen von Feuchtigkeit aus der Luft oder durch Einwirkung von Alkohol (Baeyer). Es krystallisirt in grossen durchsichtigen Krystallblättern.

Kakodyltrichlorid = $\overset{'''}{As}(\Theta H_3)_2 . Cl_3$ entsteht aus Kakodylchlorid durch directe Vereinigung mit Chlor. Da das Kakodylchlorid sich mit Chlorgas entflammt, so muss man die Einwirkung dadurch mässigen, dass man auf die Oberfläche eines Gemenges von Kakodylchlorid und Schwefelkohlenstoff Chlorgas leitet; das Trichlorid scheidet sich in Krystallblättchen aus. Dieselbe Verbindung entsteht durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Kakodylsäure:

Kakodylsäure	Phosphorsuper-chlorid	Kakodyltrichlorid + Salzsäure	Phosphoroxychlorid
$\left.\begin{matrix} \overset{'''}{As}(\Theta H_3)_2 \\ H \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$\begin{matrix} Cl_2 & Cl_3P \\ Cl_2 & Cl_3P \end{matrix}$	$= \dfrac{\overset{'''}{As}(\Theta H_3)_2 . Cl_3}{H \quad Cl}$	$+ 2P\Theta Cl_3$.

Man trägt zu Phosphorsuperchlorid, welches sich unter Aether befindet, Kakodylsäure ein, wascht die sich ausscheidenden Krystallflitter mit Aether, löst in derselben Flüssigkeit und erhält durch Verdunsten grosse Krystalle. Das Kakodyltrichlorid zersetzt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch zu Arsenmonomethylchlorid und Methylchlorid (Baeyer).

Arsenmonomethylverbindungen.

1) Verbindungen des zweiatomigen Arsenmonomethyls. Das Arsenmonomethylbichlorid, als Zersetzungsproduct des Kakodyltrichlorids erhalten, ist eine bei 133° siedende Flüssigkeit von äusserst unangenehmem Geruch und furchtbarer Wirkung auf die Schleimhäute. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf das Chlorid entsteht krystallisirbares Arsenmonomethylbisulfid. Zersetzt man das Chlorid mit kohlensaurem Kali, zieht mit Alkohol aus und krystallisirt den beim Verdunsten des Alkohols bleibenden Rückstand aus Schwefelkohlenstoff um, so erhält man Arsenmonomethyloxyd $\overset{''}{As}(\Theta H_3)\ \Theta$, in schönen durchsichtigen Krystallen, die bald porcellanartig werden. Das Arsenmonomethyljodid = $\overset{''}{As}(\Theta H_3) . J_2$ wird in grossen goldgelben Nadeln durch Einwirkung von Jodwasserstoff auf das Oxyd erhalten.

2) Verbindungen des vieratomigen Arsenmonomethyls. Durch Einwirkung von Silberoxyd auf Arsenmonomethylbichlorid wird Arsenmonomethylsäure gebildet, während gleichzeitig Chlorsilber und metallisches Silber ent-

stehen. Die Arsenmonomethylsäure ist eine luftbeständige krystallisirbare Substanz; sie ist zweibasisch; man hat:

Arsenmonomethylsäure	Silbersalz	Barytsalz *)
$\left.\begin{matrix}\overset{''''}{As}(\Theta H_3)\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''''}{As}(\Theta H_3)\\ Ag_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''''}{As}(\Theta H_3)\\ \overset{''}{Ba}\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Leitet man Chlorgas auf ein stark abgekühltes Gemenge von Arsenmonomethylbichlorid und Schwefelkohlenstoff, so scheiden sich grosse Krystalle aus, die offenbar Arsenmonomethyltetrachlorid = $\overset{''''}{As}(\Theta H_3) . Cl_4$ sind. Sie zerfallen sobald die Temperatur sich dem Gefrierpunkt nähert in Methylchlorid und Chlorarsen.

Arsenäthylverbindungen.

Diese Verbindungen sind wesentlich von Landolt untersucht. Das Tetraäthylarsonium bildet meist leicht krystallisirbare Verbindungen, man kennt Chlorid, Bromid, Jodid, ein Chlorplatin-Doppelsalz und die freie Base als Hydrat. Das Triäthylarsin siedet bei 140° – 180°. Das Triäthylarsinoxyd ist flüssig, das Sulfid, Bromid und Jodid sind krystallisirbar:

Triäthylarsin.	Oxyd.	Sulfid.	Bromid.	Jodid.
$As(\Theta_2H_5)_3$	$As(\Theta_2H_5)_3\Theta$	$As(\Theta_2H_5)_3 . S$	$As(\Theta_2H_5)_3 . Br_2$	$As(\Theta_2H_5)_3 . J_2$

Das Arsenbiäthyl entspricht in allen Eigenschaften dem Kakodyl. Es siedet bei 185°—190°, ist selbstentzündlich, gibt mit Chlor oder Jod direct Verbindungen und wird durch Oxydation in eine der Kakodylsäure ensprechende Säure übergeführt; Arsenbiäthylsäure: $\left.\begin{matrix}\overset{'''}{As}(\Theta_2H_5)_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2.$

Platin- und goldhaltige Arsenbasen.

Die Existenz platin- und goldhaltiger Basen, die sich vom Triäthyl- 755.
arsin ableiten und bei Einwirkung von Platinchlorid oder Goldchlorid auf eine alkoholische Lösung dieser Base entstehen, ist von Hofmann **) angekündigt:

Plato-Triäthylarsoniumchlorid $As(\Theta_2H_5)_3PtCl$

Auro-Triäthylarsoniumchlorid $As(\Theta_2H_5)_3AuCl$.

Sehr merkwürdige platinhaltige Verbindungen von noch unbekannter Natur, sind von Bunsen aus Kakodylchlorid erhalten worden. Setzt man nämlich zu einer Lösung von Platinchlorid Kakodylchlorid, so entsteht ein rothgelber Niederschlag von Kakodyl-Platinchlorid [$As(\Theta H_3)_2Cl + PtCl_2$]; wird dieser mit Wasser gekocht, so löst er sich auf und es krystallisirt beim Erkalten das Chlorid einer platinhaltigen Base; aus

*) Vgl. §. 810. Anmerk.

**) Ann. Chem. Pharm. CIII. 357.

diesem können dann andere Salze der Base erhalten werden. Bunsen betrachtet diese Verbindungen als Salze eines Kakodyls, in welchem 1 Atom H durch Platin ersetzt ist; Gerhardt hält es für wahrscheinlicher, dass zwei Atome Wasserstoff durch 1 Atom des zweiatomigen Platins vertreten sind. Man hätte:

$$\text{Kakoplatylchlorid} = As\Theta_2H_5PtCl = As\left\{\begin{array}{l}(\Theta H_2Pt)\\(\Theta H_3)\\Cl\end{array}\right.$$

$$\text{oder} = As\Theta_2H_4\overset{''}{Pt}Cl = As\left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\Theta H_2\\\Theta H_2\end{array}\right\}\overset{''}{Pt}\\Cl\end{array}\right.$$

Antimonbasen der Alkoholradicale.

756. Die Antimonverbindungen der Alkoholradicale schliessen sich, so weit sie bis jetzt bekannt sind, in Zusammensetzung und in Eigenschaften enge an die entsprechenden Arsenverbindungen an. Die Zahl der bis jetzt bekannten Antimonverbindungen ist indessen weit geringer als die der Arsenverbindungen (vgl. §. 743). Man kennt nur die den folgenden Formeln entsprechenden Verbindungen: (R = Alkoholradical)

Sb R R R —— Sb R R R Cl
Sb R R Cl —— Sb R R R Cl Cl.

Vom Methyl sind Stibinverbindungen und Stiboniumverbindungen bekannt, aber nur die letzteren genauer untersucht. Vom Radical Aethyl sind beide Gruppen von Verbindungen ausführlich untersucht. Vom Amyl kennt man ausserdem ein dem Kakodyl entsprechendes Stibdiamyl.

757. Geschichte der Antimonbasen. Die Antimonbasen wurden 1850 von Löwig und Schweizer *) entdeckt; diese Chemiker erhielten durch Einwirkung von Aethyljodid auf Antimonkalium das Triäthylstibin. Landolt **) stellte 1851 die entsprechende Methylverbindung dar, er beobachtete gleichzeitig die Bildung des Tetramethylstiboniumjodids und untersuchte die Abkömmlinge dieses Körpers. R. Löwig ***) beschrieb dann 1855 die Verbindungen des Teträthylstiboniums. Die amylhaltigen Antimonbasen sind von Berlé †) (und von Cramer) dargestellt. W. Merck ††) erhielt dann vom Triäthylstibin

*) Ann. Chem. Pharm. LXXV. 315. 327. Jahresber. 1850. 470. — Vgl. auch Löwig, Ann. Chem. Pharm. LXXXVIII. 323.

**) Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 91; LXXXIV. 44. Jahresb. 1851. 501; 1852. 594.

***) ibid. XCVII. 322. ibid. 1855. 582.

†) ibid. XCVII. 316. ibid. 1855. 586.

††) ibid. XCVII. 329. ibid. 1855. 582.

eigenthümliche basische Verbindungen (Oxychlorid etc.), die von Strecker*) zuerst richtig interpretirt wurden. Stiboniumverbindungen, die gleichzeitig mehrere Alkoholradicale enthalten sind von Friedländer **) untersucht worden.

Bildung und Darstellung der Antimonbasen. Die Antimonbasen entstehen bei Einwirkung von Antimonkalium auf die Jodide der Alkoholradicale. 758.

Man verfährt dabei, nach Löwig und Schweizer in der Weise, dass man Antimonkalium (durch heftiges Glühen von 5 Th. Weinstein mit 4 Th. Antimon erhalten) mit 2—3 Th. Quarzsand pulvert, in kleinen Kölbchen mit dem Jodid des Alkoholradicals (Aethyljodid z. B.) befeuchtet und in einem mit Kohlensäure gefüllten Destillirapparat abdestillirt. Man erhält Triathylstibin und Teträthylstiboniumjodid, welches letztere durch Einwirkung des überschüssigen Aethyljodids auf Triäthylstibin entsteht.

Auch durch die umgekehrte Reaction, d. h. durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Antimonchlorid kann Triäthylstibin erhalten werden. (Hofmann ***).

Da die Aethylverbindungen des Antimons am besten untersucht sind, werden diese genauer beschrieben die entsprechenden Methylverbindungen dagegen nur kurz erwähnt. 759.

Methylantimonverbindungen. Durch Einwirkung von Methyljodid auf Antimonkalium und Destillation wird Trimethylstibin = $Sb(\Theta H_3)_3$ erhalten, als farblose rauchende an der Luft selbstentzündliche Flüssigkeit. Es verbindet sich direct mit 2 Cl, 2 Br, 2 J oder auch mit Θ, S etc. und verhält sich überhaupt genau wie Triäthylstibin. Das Trimethylstibin verbindet sich schon in der Kälte mit Methyljodid zu einer weissen Krystallmasse von Tetramethylstiboniumjodid = $Sb(\Theta H_3)_4J$. Dieses bildet den Ausgangspunkt zur Darstellung andrer Tetramethylstibonium- (oder Stibmethylium-) Verbindungen. Durch Einwirkung von Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure entstehen unter Freiwerden von Jodwasserstoff, durch Einwirkung von Chlor oder Brom unter Freiwerden von Jod, das Tetramethylstibonium-chlorid und- bromid. Beide werden indess zweckmässiger durch Zersetzen des Jodids mit Lösungen von Quecksilber-chlorid oder- bromid erhalten. Das Bromid und Jodid krystallisiren in Nadeln, das Chlorid in hexagonalen Tafeln, es gibt mit Platinchlorid einen orangegelben krystallinischen Niederschlag von: $Sb(\Theta H_3)_4Cl + PtCl_2$. Durch Zersetzung des Jodids mit Silberoxyd wird eine stark kaustische Lösung erhalten, die beim Verdunsten Tetramethylstiboniumhydrat = $\left.\begin{matrix}Sb(\Theta H_3)_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ als weisse krystallinische Masse hinterlässt. Die Lösung der Base gibt mit Schwefelwasserstoff ein Sulfid, welches sich beim Eindampfen als grünes amorphes Pulver abscheidet. Salpetersäure gibt

*) Ann. Chem. Pharm. CV. 306. Jahresb. 1858. 386.
**) Jahresber. 1857. 423.
***) Ann. Chem. Pharm. CIII 357. Jahresb. 1857. 380.

ein krystallisirbares Salz. Schwefelsäure erzeugt zwei Salze, ein saures und ein neutrales.

Antimonäthylverbindungen.

760. **Triäthylstibin.** Das Triäthylstibin wird, wie oben (§. 758) erwähnt durch Destillation von Aethyljodid mit Antimonkulium gewonnen; durch Rectification des Productes erhält man es rein, als farblose an der Luft rauchende und selbstendzündliche Flüssigkeit. Es siedet bei 158°,5; sp. Gew. 1,3244, es ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether. Das Triäthylstibin entzündet sich mit Sauerstoff, mit Chlor und mit Brom. Bei langsamer Einwirkung der Elemente entstehen Verbindungen mit: 2 Cl, 2 Br, 2 J oder mit Θ, S. Z. B.:

Triäthylstibinchlorid	Triäthylstibinoxyd.
$Sb(\Theta_2H_5)_3 . Cl_2$	$Sb(\Theta_2H_5)_3\ \Theta$.

Bei Einwirkung von Sauerstoff wird neben dem in Aether löslichen Triäthylstibinoxyd ein in Aether unlösliches Pulver erzeugt (antimonsaures Triäthylstibin). Wird Triäthylstibin mit concentrirter Salpetersäure zusammengebracht, so tritt Entzündung ein; verdünnte Salpetersäure bildet neutrales salpetersaures Triäthylstibin (siehe unten). Bemerkenswerth ist das Verhalten des Triäthylstibins gegen Salzsäure, dabei wird nämlich nicht: $Sb(\Theta_2H_5)_3 . HCl$ erzeugt, sondern Triäthylstibinchlorid: $Sb(\Theta_2H_5)_3Cl_2$ unter Freiwerden von Wasserstoff. Das Triäthylstibin, obgleich dem Typus NH_3 zugehörig, zeigt also nicht die für den Typus Ammoniak im Allgemeinen charakteristische Reaction, es verbindet sich nicht direct mit Salzsäure. Es verhält sich vielmehr wie ein metallähnliches Radical, d. h. es treibt den Wasserstoff aus, indem es 2 Atome Wasserstoff ersetzt. Das Triäthylstibin ist demnach in dieser Reaction, wie in seinem gesammten Verhalten **zweiatomig**.

Das **Triäthylstibinoxyd** $= Sb(\Theta_2H_5)_3\Theta$, durch langsame Oxydation des Triäthylstibins, durch Zersetzung des Jodids mit Silberoxyd oder des schwefelsauren Salzes mit Barytwasser dargestellt, ist nach möglichster Concentration eine farblose zähe unkrystallinische Masse, die in Wasser, Alkohol und auch in Aether löslich ist, und mit Säuren direct Salze, mit Schwefelwasserstoff ein krystallisirbares Sulfid erzeugt Das Chlorid und Bromid sind flüssig und in Wasser unlöslich, letzteres erstarrt bei — 10° zu weissen Krystallen. Das Jodid, am zweckmässigsten durch Zusatz von Jod zu einer alkoholischen Lösung von Triäthylstibin erhalten, bildet farblose Krystalle, die bei 70°,5 schmelzen.

Eigenthümliche Verbindungen: ein Oxybromid, Oxyjodid etc. sind von **Merck** erhalten worden. Die Zusammensetzung dieser Körper ist:

Triäthylstibinoxyjodid.		Triäthylstibinoxyjodid	Typus.
$Sb(\Theta_2H_5)_3\Theta + Sb(\Theta_2H_5)_3J_2$	oder	$\left.\begin{matrix} \overset{''}{Sb}(\Theta_2H_5)_3 \\ \overset{''}{Sb}(\Theta_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix}\Theta \\ J_2\end{matrix}$	$\begin{matrix} 2H\,J \\ H_2\Theta \end{matrix}$

Das beim Abdampfen sich in octaedrischen Krystallen ausscheidende Triäthylstibinoxyjodid entsteht z. B. durch directe Vereinigung von Triäthylstibinjodid mit Triäthylstibinoxyd (Strecker) oder auch (wahrscheinlich unter Vermittlung des Sauerstoffs der Luft) wenn statt des Oxyds das Triaethylstibin mit dem Jodid zusammengebracht wird; man erhält dieselbe Verbindung auch durch Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Triäthylstibinjodid:

Triäthylstibinjodid. Triäthylstibinoxyjodid.

$$2\,Sb(\Theta_2H_5)_3J_2 + 2\,NH_3 + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}Sb(\Theta_2H_5)_3\\Sb(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\J_2\end{matrix} + 2\,NH_4J$$

Durch Zersetzen des Oxyjodids mit salpetersaurem Silberoxyd erhielt Merck ein krystallisirendes basisch salpetersaures Salz, welches beim Eindampfen mit verdünnter Salpetersäure zu dem oben schon erwähnten neutralen salpetersauren Salz wird*). Man hat:

Basisch salpetersaures Triäthylstibin — Neutrales salpetersaures Triäthylstibin.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Sb}(\Theta_2H_5)_3\\N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{Sb}(\Theta_2H_5)_3\\N\Theta_2\\N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Teträthylstiboniumjodid $= Sb(\Theta_2H_5)_4J$ entsteht beim Erhitzen von Triäthylstibin mit Aethyljodid auf 100°; es verhält sich genau wie die entsprechende Methylverbindung (§. 759) und dient als Ausgangspunkt zur Darstellung anderer Teträthylstibonium- (Stibäthylium-) verbindungen. 761.

Ein Methyl-Triäthylstiboniumjodid $= Sb(\Theta_2H_5)_3(\Theta H_3)J$ ist von Friedländer durch Einwirkung von Methyljodid auf Triäthylstibin erhalten worden; aus ihm werden andere Verbindungen dieser gemischten Antimonbase dargestellt.

Antimonamylverbindungen. Durch Einwirkung von Amyljodid auf Antimonkalium wird Triamylstibin erzeugt, welches man entweder durch Destillation (Cramer) oder durch Ausziehen mit Aether (Berlé) reinigen kann; es verhält sich im Allgemeinen wie die entsprechenden Methyl- und Aethylverbindungen. Durch Destillation erleidet es (nach Berlé) Zersetzung und es wird dabei Stibdiamyl $= \left.\begin{matrix}Sb(\Theta_5H_{11})_2\\Sb(\Theta_5H_{11})_2\end{matrix}\right\}$ gebildet, eine dem Kakodyl entsprechende Verbindung, welche nicht krystallisirbare und bis jetzt nicht näher untersuchte Salze bildet. 762.

Platin- und goldhaltige Antimonbasen.

Wie für die Phosphor- und die Arsenbasen, so sind auch für das Triäthylstibin platin- und goldhaltige Verbindungen dargestellt, aber bis jetzt nicht näher beschrieben (vgl. §§. 741., 755). 763.

*) Diese Salze entsprechen den beiden Salpetersäure-Salzen der zweiatomigen Metalle z. B. des Quecksilbers. Vgl. §. 810. Anm. und §. 777.

Wismuthbasen der Alkoholradicale.

764. Löwig und Schweizer*) beobachteten, dass bei Einwirkung von Aethyljodid auf Wismuthkalium (erhalten durch Glühen eines Gemenges von Wismuth (5 Th.) mit Weinstein (4 Th.)) eine dem Triäthylstibin ähnliche Verbindung entsteht. Diese wurde dann von Breed**) und später von Dünhaupt***) näher untersucht.

Triäthylbismuthin $= Bi(\Theta_2H_5)_3$. Da diese Verbindung nicht destillirbar ist, so wird das Product der Einwirkung von Aethyljodid auf Wismuthkalium mit Aether ausgezogen, der Lösung Wasser zugesetzt und der Aether durch Verdampfen entfernt; das Triäthylbismuthin scheidet sich dabei als gelbliche leichtbewegliche Flüssigkeit aus (sp. Gew. 1,82) die mit Wasser und selbst mit Aether destillirt werden kann, für sich aber nicht flüchtig ist. Die Verbindung ist selbstentzündlich, erleidet beim Erhitzen bei etwa 50⁰ Zersetzung und explodirt bei 150⁰ mit Heftigkeit.

Das Triäthylbismuthin gibt nur wenige gut charakterisirte Verbindungen. Es zersetzt sich leicht unter Bildung unorganischer Wismuthverbindungen. So scheidet z. B. der Sauerstoff der Luft aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung der Base Wismuthhydrat $= \left(\begin{matrix}\overset{'''}{Bi}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3\Big)$ aus. Die Darstellung des Triäthylbismuthinoxyds $= Bi(\Theta_2H_5)_3\Theta$ gelang nicht. Lässt man auf die wässrige Lösung Schwefelwasserstoff einwirken, so erhält man ein Doppelsulfid: $Bi(\Theta_2H_5)_3S + \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bi}\\ \overset{'''}{Bi}\end{matrix}\right\}S_3$.

Interessant ist die Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Triäthylbismuthin. Wird nämlich eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid eingegossen, so scheidet sich reines Quecksilberchlorür aus; verfährt man dagegen umgekehrt, so bleibt die Flüssigkeit anfangs klar, später entsteht ein starker Niederschlag, der sich beim Erwärmen im Wasserbad wieder löst; beim Erkalten setzt die Flüssigkeit dann Krystalle von Mercuräthylchlorid $= \overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)Cl$ ab, während die Lösung das Chlorid einer neuen Wismuthbase: Bismuthomonäthylchlorid $= Bi\Theta_2H_5Cl_2$ enthält.

Die Zersetzung kann aufgefasst werden als:

Triäthylbismuthin	2 Mol. Quecksilberchlorid.	Bismuthomonäthylchlorid	Hydrargyräthylchlorid.

$$Bi\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. \quad \begin{matrix}\\ Cl\,Cl\overset{''}{Hg}\\ Cl\,Cl\overset{''}{Hg}\end{matrix} = Bi(\Theta_2H_5)Cl_2 + 2\,\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)Cl.$$

*) Jahresb. 1850. 477.

**) ibid. 1852. 601. Ann. Chem. Pharm. LXXXII. 106.

***) ibid. 1854. 534. ibid. XCII. 371.

Setzt man zu dieser, das Bismuthomonäthylchlorid enthaltenden Lösung, Jodkalium, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv gelbroth; fügt man Wasser zu bis zur Trübung, erwärmt im Wasserbad bis die Flüssigkeit wieder klar wird und lässt erkalten, so scheiden sich goldgelbe sechsseitige Blättchen aus, von *Bismuthomonäthyljodid* $= Bi(\Theta_2H_5)J_2$. Dieses Jodid ist die beständigste Verbindung der neuen Base und selbst diese wird durch Jodkalium allmälig zu Wismuthjodid zersetzt. Das Chlorid, das salpetersaure und das schwefelsaure Salz des *Bismuthomonäthyls* sind ebenfalls krystallisirbar, aber sehr unbeständig. Bismuthomonäthyloxyd: $Bi(\Theta_2H_5)\Theta$, scheint der gelbe amörphe Niederschlag zu sein, welcher von nicht überschüssiger Kalilauge in der Lösung des Jodid's hervorgebracht wird. Wird dieser Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und im luftleeren Raum rasch getrocknet, so tritt, solbald er mit Luft in Berührung kommt, Entzündung ein.

Boräthyl.

An die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen der Alko- 765.
holradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe, schliesst sich zunächst noch das *Boräthyl* an. Das Bor, obgleich in seinem chemischen Charakter wesentlich verschieden von Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth, ist dennoch dreiatomig wie diese. Der *Borsäureäther* (§. 683) enthält dreimal das Radical Aethyl im Molecül, das Boräthyl enthält ebenso in 1 Mol. 3 Rad. Aethyl, verbunden mit einem Atom Bor. Es entspricht völlig dem Borchlorid: $BoCl_3$; man könnte es als Borchlorid betrachten, dessen Chlor durch Aethyl vertreten ist.

Das *Boräthyl* hat bis jetzt nicht aus dem Borchlorid erhalten werden können; es wurde in neuester Zeit von *Frankland* und *Duppa***) durch eine eigenthümliche, in theoretischer Hinsicht sehr interessante Reaction dargestellt, nämlich durch Reduction des Borsäureäthyläthers. Mischt man diesen Aether mit Zinkäthyl (§. 770), so findet Erwärmung statt; der Borsäureäther tritt seinen Sauerstoff an das Zinkäthyl ab, es entsteht Zinkäthylat und Boräthyl. Man hat:

Borsäureäthyläther.	Zinkäthyl	Boräthyl.	Zinkäthylat.

$$2\,\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\,\overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2 = 2\,\overset{'''}{Bo}(\Theta_2H_5)_3 + 3\,\left.\begin{matrix}\overset{''}{Zn}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Das Zinkäthyl wirkt also bei dieser Reaction einfach reducirend, gewissermassen wie ein Metall.

*) Die Dampfdichte des Boräthyls wurde gefunden 3.4; die Molecularformel: $Bo(\Theta_2H_5)_3$ führt zur Dampfdichte: 3.38.

**) Ann. Chem. Pharm. CXV. 319.

Das Boräthyl: $\overset{'''}{Bo}(\Theta_2H_5)_3$, durch Destillation gereinigt, ist eine farblose leichtbewegliche Flüssigkeit (sp. Gew. 0.69); es siedet bei 95° und besitzt einen stechenden Geruch, seine Dämpfe reizen stark zu Thränen und greifen die Schleimhäute heftig an. Es entzündet sich an der Luft und brennt mit schön grüner, russender Flamme. In Wasser ist es unlöslich und wird langsam zersetzt.

Lässt man das Boräthyl sich langsam oxydiren, indem man es in einem Kolben der Einwirkung trockner Luft und zuletzt der Einwirkung von Sauerstoff aussetzt, so entsteht eine bei gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung, im Kohlensäurestrom unzersetzt flüchtige Flüssigkeit, die bei höherer Temperatur siedet als das Boräthyl selbst. Diese Substanz hat die Zusammensetzung: $\overset{'''}{Bo}(\Theta_2H_5)_3\Theta_2$; sie kann als ein Oxyd des Boräthyls betrachtet werden, oder auch als intermediär zwischen dem Boräthyl und dem Borsäureäthyläther. Man hat:

	Boräthyl.	(unbekannt).	Boräthyloxyd.	Borsäureäthyläther.
	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$
Typus:	$3\,H_2$	$H_2 + H_2\Theta$	$1\,H_2 + 2\,H_2\Theta$	$3\,H_2\Theta$

Das Boräthyloxyd wird von Wasser rasch zersetzt, es entsteht Alkohol und eine flüchtige Substanz, die leicht in weissen Krystallblättern sublimirt. Diese Substanz hat die Zusammensetzung: $\overset{''}{Bo}(\Theta_2H_5)H_2\Theta_2$; sie ist also Boräthyloxyd, welches 2 Aethyl gegen 2 At. Wasserstoff ausgetauscht hat, sie zutsteht dem unbekannten sauren Aether der Borsäure in derselben Beziehung wie das Boräthyloxyd zum neutralen Borsäureäther. Ihre Bildung erklärt sich aus der Gleichung:

Boräthyloxyd.

$$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{'''}{Bo}\\\Theta_2H_5\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Verbindungen der Alkoholradicale mit einatomigen Metallen.

766. Ihrem Gesammtverhalten nach scheinen nur das Kalium, Natrium, Lithium und Silber einatomige Metalle zu sein. Die Verbindungen mit Alkoholradicalen sind nur für die beiden ersteren bekannt und selbst diese kennt man nicht in reinem Zustand. Vom Lithium weiss man nur, dass es eine entsprechende Verbindung bildet; die Versuche, Silberäthyl darzustellen, haben bis jetzt keine Resultate geliefert.

767. Natriumäthyl. Von Wanklyn *) 1857 entdeckt. Das Natriumäthyl kann nicht durch Einwirkung von Natrium auf Jodäthyl erhalten werden (vgl. weiter unten); dagegen entsteht es, wenn Natrium

*) Ann. Chem. Pharm. CVIII. 67.

bei gewöhnlicher Temperatur auf Zinkäthyl einwirkt. Aber auch so wird nicht freies Natriumäthyl, sondern eine Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkäthyl erhalten.

Hat man Natrium (1 Th.) auf reines Zinkäthyl (10 Th.) während mehrerer Tage einwirken lassen, so ist alles Natrium aufgelöst und dafür eine äquivalente Menge Zink gefällt. Die zähe Flüssigkeit ist eine Lösung der Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkäthyl in überschüssigem Zinkäthyl. Durch Abkühlen dieser Flüssigkeit auf 0° erhält man grosse Krystalle der Verbindung von Natriumäthyl mit Zinkäthyl; verdunstet man das Zinkäthyl in einem Strom von Wasserstoffgas, so bleibt dieselbe Verbindung in Krystallen zurück, die bei 27° schmelzen. Die Zusammensetzung dieser Verbindung ist: $\overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2 + Na(\Theta_2H_5)$.

Es gelingt nicht aus dieser Verbindung reines Natriumäthyl abzuscheiden. Bei gelindem Erwärmen erleidet die Verbindung Zersetzung, indem aller Kohlenstoff und Wasserstoff entweicht, während metallisches Natrium und Zink zurückbleiben. Erwärmt man die krystallisirte Verbindung mit Natrium im Wasserbad, so tritt ebenfalls Zersetzung ein. Von Wasser wird die Verbindung augenblicklich zersetzt, es entsteht Zinkoxyd- und Natronhydrat, während reiner Aethylwasserstoff entweicht. Die Verbindung ist selbst entzündlich und verbrennt, der Luft ausgesetzt, explosionsartig.

Lässt man zu einer Lösung von Natriumäthyl in Zinkäthyl Jodäthyl zutreten, so findet augenblicklich Zersetzung statt, indem Jodnatrium gebildet wird, während ein Gas entweicht, welches aus gleichen Volumen Aethylwasserstoff und Aethylen besteht:

Natriumäthyl — Aethyljodid — Aethylwasserstoff — Aethylen

$$Na(\Theta_2H_5) + \Theta_2H_5.J = \Theta_2H_5.H + \Theta_2H_4 + NaJ.$$

Diese Zersetzung erklärt, warum bei Einwirkung von Natrium auf Jodäthyl kein Natriumäthyl erhalten wird; insofern nämlich das Natrium erst bei Temperaturen, die höher sind als 100° auf Aethyljodid zersetzend einwirkt, während das etwa gebildete Natriumäthyl momentan von dem überschüssigen Aethyljodid zersetzt wird. Bei Einwirkung von Natrium auf Aethyljodid findet also eine ganz ähnliche Reaction statt, wie diejenige bei Einwirkung von Zink auf Jodwasserstoff; der bei der letzteren Reaction vielleicht als Zwischenglied gebildete Zinkwasserstoff hat bei Gegenwart von Jodwasserstoff eine eben so ephemere Existenz wie das Natriumäthyl bei Gegenwart von Jodäthyl *).

Das Natriumäthyl verbindet sich leicht mit Kohlensäure und erzeugt propionsaures Natron **).

Natriumäthyl — Propionsaures Natron

$$Na(\Theta_2H_5) + \Theta\Theta_2 = \Theta_3H_5Na\Theta_2.$$

Kaliumäthyl. (Wanklyn). Kalium wirkt noch heftiger auf Zinkäthyl ein, als Natrium, man erhält, wie bei Anwendung von Natrium eine krystallisirbare Doppelverbindung von Kaliumäthyl mit Zinkäthyl.

*) Frankland, Ann. Chem. Pharm. CX. 107.
**) Wanklyn, ibid. CVII. 125.

Natriummethyl*) kann, in entsprechender Weise, durch Einwirkung von Natrium auf Zinkmethyl (oder dessen Lösung in Aether) erhalten werden. Es verbindet sich direct mit Kohlensäure und bildet so essigsaures Natron (vgl. §. 795).

Verbindungen der Alkoholradicale mit zweiatomigen Metallen.

768. Zu den zweiatomigen Metallen können mit Sicherheit das Quecksilber und das Zink gerechnet werden. An dies letztere reihen sich an: das Cadmium und das Magnesium. Auch das Calcium, Strontium und Baryum müssen ihrem gesammten chemischen Verhalten nach für zweiatomig gehalten werden. Verbindungen dieser letztgenannten Metalle mit Alkoholradicalen sind indessen bis jetzt nicht bekannt.

Von den Verbindungen zweiatomiger Metalle mit Alkoholradicalen sind namentlich diejenigen des Zinks und des Quecksilbers näher untersucht. Bei den Quecksilberverbindungen ist der durch die zweiatomige Natur des Metalls veranlasste Charakter am deutlichsten ausgeprägt. Diese Verbindungen sind in der That völlig analog den Verbindungen der Alkoholradicale mit den Elementen der Stickstoffgruppe und namentlich mit denen des Arseniks; immer natürlich mit den durch die verschiedene Atomigkeit des Metalls bedingten Abweichungen.

769. Zinkverbindungen; entdeckt von Frankland 1849. Man kennt bis jetzt Verbindungen des Zinks mit den Alkoholradicalen: Methyl, Aethyl und Amyl, und ferner Verbindungen, die gleichzeitig Zink, ein Alkoholradical und Jod enthalten. Diese letzteren sind Zwischenglieder zwischen Zinkjodid und der nur das Alkoholradical enthaltenden Verbindung. Man hat z. B.:

Zinkjodid.	Jod-Zinkäthyl.	Zinkäthyl.
$\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right.$	$\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\J\end{matrix}\right.$	$\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right.$

Intermediäre Verbindungen, d. h. solche, die gleichzeitig zwei verschiedene Alkoholradicale enthalten (z. B. Methyl und Aethyl) konnten bis jetzt nicht dargestellt werden ***).

Man erhält die Verbindungen des Zinks mit den Alkoholradicalen, indem man die Jodide der Alkoholradicale auf Zink einwirken lässt; dabei entsteht zunächst eine nicht flüchtige Verbindung, die Jod, Zink und das Alkoholradical enthält; beim Erhitzen zerfällt diese Verbindung in Jodzink und die flüchtige Zinkverbindung des Alkoholradicals. Z. B.:

*) Wanklyn, Ann. Chem. Pharm. CXI. 234.

**) Frankland, ibid. LXXI. 213.

***) Frankland, ibid. CXI. 61.

	Aethyljodid.		Jodzinkäthyl.
I.	$\overset{''}{Zn} + C_2H_5.J$	=	$\overset{''}{Zn}\begin{cases}C_2H_5\\J\end{cases}$.

	Jodzinkäthyl.		Jodzink.		Zinkäthyl.
II.	$2\overset{''}{Zn}\begin{cases}C_2H_5\\J\end{cases}$	=	$\overset{''}{Zn}\ J_2$	+	$\overset{''}{Zn}\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$.

Die Dampfdichten der flüchtigen Zinkverbindungen zeigen deutlich, dass ein Molecül zwei Radicale Aethyl oder Methyl enthält. Es ist nämlich:

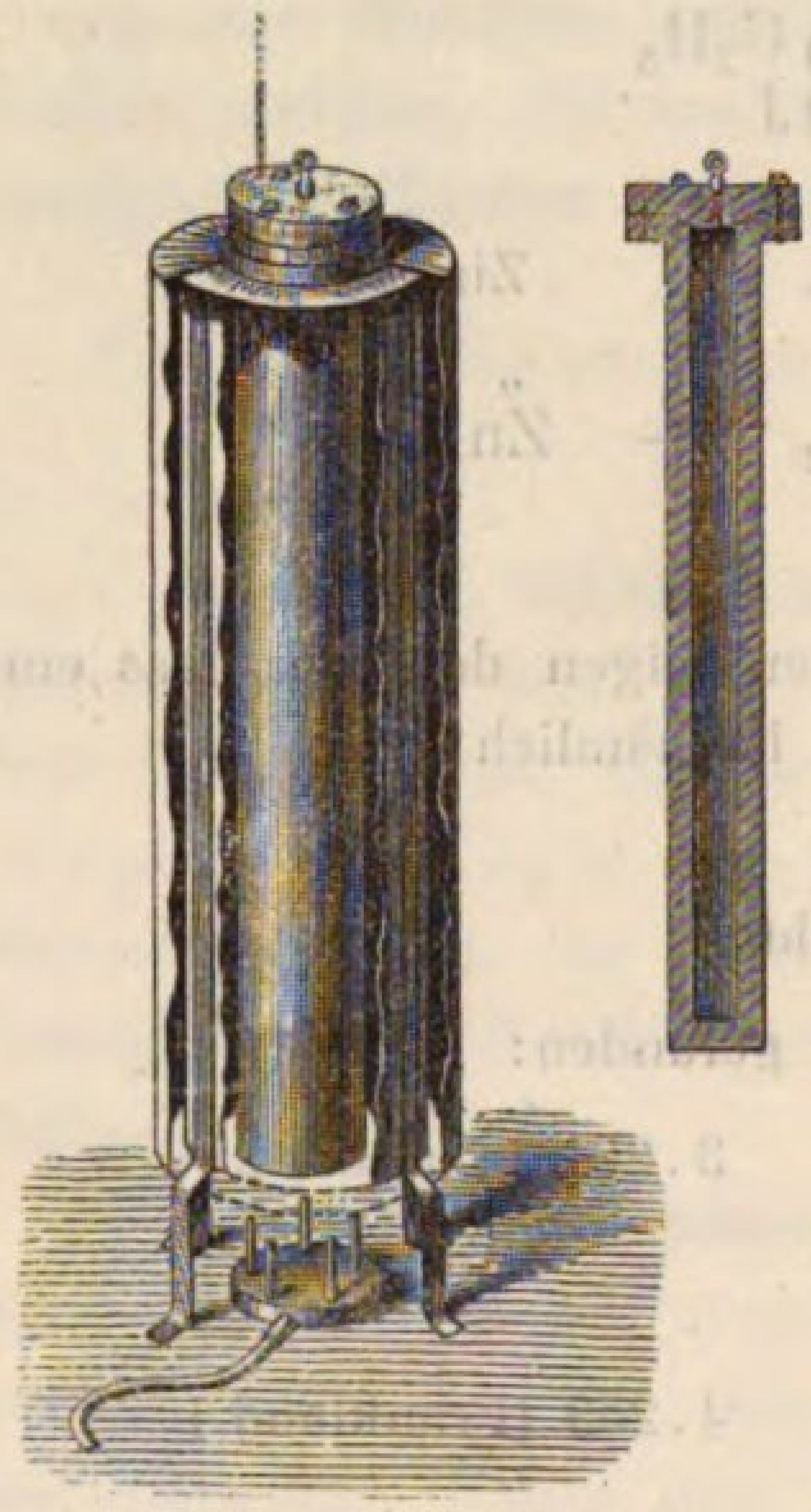
Molecularformel.	Dampfdichte. berechnet:	gefunden:
Zinkmethyl: $\overset{''}{Zn}\begin{cases}CH_3\\CH_3\end{cases}$	3.294	3.291 (Wanklyn.)
Zinkäthyl: $\overset{''}{Zn}\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$	4.263	4.259 (Frankland.)

Zinkäthyl *) $\overset{''}{Zn}\begin{cases}C_2H_5\\C_2H_5\end{cases}$. Aethyljodid wirkt auf Zink schon bei ge- 770.
wöhnlicher Temperatur ein, aber die Einwirkung ist dann sehr langsam; sie erfolgt rascher bei 100⁰, noch leichter bei 120—130⁰. — Lässt man reines Jodäthyl auf Zink einwirken, so überkleidet sich das Zink mit Krystallen von Jodzinkäthyl.

Darstellung. Zur Darstellung des Zinkäthyls wird daher zweckmässig ein Gemenge von Aethyljodid mit Aether angewandt; der Aether dient als Lösungsmittel des Jodzinkäthyls und veranlasst so, dass das Jodäthyl stets mit einer metallischen Zinkfläche in Berührung ist. Man nimmt gewöhnlich gleiche Volume Aether und Jodäthyl (oder $^1/_2$ Volum Aether auf 1 Volum Jodäthyl) und stellt das Gemenge vor der Verwendung noch einige Zeit über Phosphorsäureanhydrid. Das Zink wird gewöhnlich in granulirtem Zustand angewandt, soll Draht oder Blech verwendet werden, so muss man erst durch eine Säure eine rein metallische Oberfläche herstellen; es wird vor der Verwendung gut getrocknet. Abwesenheit von Wasser (und auch von Alkohol) ist Hauptbedingung des Gelingens, da sonst gasförmige Zersetzungsproducte entstehen. Statt des Zinks kann auch Zinkamalgam angewandt werden.

Man nimmt die Operation gewöhnlich in zugeschmolzenen Glasröhren (vgl. §. 627) oder in zugeschmolzenen dickwandigen Glasballons vor. Man erhitzt im Oelbad auf 130⁰ oder auch nur längere Zeit im Wasserbad; die Reaction verläuft, wenn einmal eingeleitet, selbst bei niederen Temperaturen von selbst. Grössere

*) Vgl. bes. Frankland, Ann. Chem. Pharm. XCV. 28.



Mengen von Zinkäthyl werden zweckmässig in dem von Frankland angegebenen Digestor dargestellt. Einrichtung und Gebrauch des Apparats sind aus nebenstehender Zeichnung verständlich. Der innere Cylinder, aus dickwandigem, getriebenem Kupfer, wird vor der Operation, durch Erhitzen im Ofen selbst, getrocknet; man trägt dann das getrocknete Zink (4—5 Unzen) noch heiss ein, schraubt die Deckplatte zu und lässt verschlossen erkalten. Das Gemenge von Jodäthyl (3 Unzen) und Aether (halbes Volum) wird dann durch die, mit einer Schraube verschliessbare Oeffnung der Deckplatte eingetragen, der Apparat verschlossen und einige Zeit auf 130° erhitzt. Der Ofen besteht aus mehreren Cylindern. Der Kupferdigestor befindet sich in einem kupfernen Cylinder, der als Oel- oder Luftbad dient. Der Boden wird direct durch die Flamme, die Seitenwände durch die zwischen diesem und dem umhüllenden Eisenblechcylinder durchstreichenden Verbrennungsgase geheizt. Der äussere Mantel von Weissblech vermindert die Wärmeausstrahlung. Nach beendigter Operation wird das Product abdestillirt. Bei dieser Destillation geht anfangs nur Aether über, und man muss bis weit über den Siedepunkt des Zinkäthyls (118°) erhitzen (zuletzt bis gegen 200°), weil das Jodzinkäthyl erst bei höheren Temperaturen vollständig zerlegt wird. Durch wiederholte Rectification kann das Zinkäthyl rein erhalten werden. Alle Destillationen müssen, da das Zinkäthyl sich direct mit Sauerstoff verbindet, in Apparaten ausgeführt werden, die mit Kohlensäure, Wasserstoff oder Leuchtgas gefüllt sind.

Das Zinkäthyl ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 118° siedet. Spec. Gew. = 1.18. Es hat einen eigenthümlichen Geruch und ist mit Aether mischbar. Es entzündet sich an der Luft und brennt mit weisser Flamme unter Abscheidung dichter Dämpfe von Zinkoxyd.

Durch langsame Oxydation einer Lösung von Zinkäthyl in Aether entsteht Zinkäthylat (§. 650) (neben etwas Zinkoxydhydrat und essigsaurem Zink):

Zinkäthyl. Zinkäthylat.

$$\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. + \Theta_2 = \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_5)_2\\ \overset{''}{Zn}\end{matrix}\right\}\Theta_2.$$

Trägt man Schwefel in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl, so entsteht: Zinkmercaptid (§. 673).

Zinkäthyl. Zinkmercaptid.

$$\overset{'}{Zn}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. + S_2 = \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_5)_2\\ \overset{''}{Zn}\end{matrix}\right\}S_2$$

Chlor, Brom oder Jod wirken in entsprechender Weise auf Zinkäthyl, nur zerfällt das Product, der einatomigen Natur dieser Elemente wegen, in Chlorzink und Aethylchlorid (oder die correspondirenden Brom- oder Jodverbindungen) z. B.:

Zinkäthyl. Aethylbromid.

$$\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. + 2Br_2 = \overset{''}{Zn}\,Br_2 + 2\Theta_2H_5Br.$$

Ob bei dieser Einwirkung zuerst Jodzinkäthyl: $\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ J\end{matrix}\right.$, oder entsprechende Verbindungen entstehen, ist noch nicht ermittelt.

Von Wasser wird das Zinkäthyl augenblicklich zersetzt unter Bildung von Zinkoxydhydrat und Aethylwasserstoff (§. 662).

Zinkäthyl. Zinkoxydhydrat. Aethylwasserstoff.

$$\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right. + 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{Zn}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\Theta_2H_5.H.$$

Ammoniak bildet mit Zinkäthyl das Zinkamid; Diäthylamin, bei entsprechender Reaction, das Diäthylzinkamid (vgl. §. 728).

Stickoxyd wird von Zinkäthyl absorbirt, es entsteht eine weisse 771.
krystallisirte Substanz von der Zusammensetzung: $\overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2N_2\Theta_2$. Durch Wasser wird unter Entwicklung von Aethylwasserstoff ein basisches Zinksalz erzeugt, aus welchem Kohlensäure die Hälfte des Zinks ausfällt. Aus dem so erhaltenen Zinksalz können durch doppelte Zersetzung die Säure selbst und andere Salze dargestellt werden. Die meisten Salze dieser, von Frankland*) als Dinitroäthylsäure bezeichneten Säure, sind, wiewohl schwierig, krystallisirbar; selbst die Alkalisalze verpuffen noch weit unter der Glühhitze explosionsartig.

Die Dinitroäthylsäure ist vielleicht das Aethyl-Derivat eines Amids der Salpetersäure, also: Aethylnitramid. Man hat:

Dinitroäthylsäure.	Natronsalz.	Basisches Zinksalz.	Directes Product.
$N\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta_2H_5\\ Na\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta_2H_5\\ \end{matrix}\right.$ $\Theta\left\{\begin{matrix}\overset{''}{Zn}\\ H\end{matrix}\right.$	$N\left\{\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta_2H_5\\ \overset{''}{Zn}\end{matrix}\right.$ Θ_2H_5

Schweflige Säure wird von Zinkäthyl in reichlicher Menge absorbirt; 772.
es entsteht ein krystallisirendes Zinksalz: $[\overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2 + 3S\Theta_2]$, aus welchem durch

*) Vgl. Frankland, Ann. Chem. Pharm. XCIX. 342. Frankland stellt die Dinitroäthylsäure durch die Formel dar: $C_4H_5(NO_2)_2H_2$; oder durch $NO(NO_2)(C_4H_5)$, HO; das heisst als salpetrige Säure, in welcher 1O durch NO_2 und 1O durch C_4H_5 ersetzt ist.

doppelte Zersetzung andere Salze und auch die Säure selbst erhalten werden können. (Hobson) *).

Durch Einwirkung von Phosphorchlorür auf Zinkäthyl entsteht Triäthylphosphin (§. 733); bei Einwirkung von Arsenchlorür wird Triäthylarsin gebildet (§. 752).

Auch Quecksilberchlorid, Bleichlorid etc wirken auf Zinkäthyl ein; es entstehen Aethylverbindungen der betreffenden Metalle. Durch Einwirkung von Natrium, Kalium oder Lithium auf Zinkäthyl werden Natriumäthyl u. s. w. gebildet (vgl. §. 767).

Durch Aethyljodid wird das Zinkäthyl bei etwa 170° zersetzt **), es entsteht Zinkchlorid und Aethyl, gleichzeitig aber auch Aethylwasserstoff und Aethylen (vgl. 663).

Der Borsäureäther wird von Zinkäthyl reducirt zu Boräthyl (§. 765). Ueber die Einwirkung von Zinkäthyl auf Mercuräthyljodid, Stannäthyljodid u. s. w. vgl. §§. 778, 784.

773. Zinkmethyl ***): $\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$. Methyljodid wirkt auf metallisches Zink leichter ein als Aethyljodid; bei Anwesenheit von Aether erfolgt die Reaction schon unter 100°; die Darstellung von reinem Zinkmethyl bietet indess eigenthümliche Schwierigkeiten.

Wird ein Gemenge von Methyljodid mit Aether angewandt, so gelingt es nicht durch fractionirte Destillation des Productes das Zinkmethyl vom Aether zu trennen, man erhält vielmehr eine bei 51° – 57° siedende Verbindung beider Substanzen: $2\ Zn(\Theta H_3)_2 + (\Theta_2H_5)_2\Theta$; wird statt des Aethyläthers verdichteter Methyläther angewandt, so entsteht eine entsprechende Verbindung von Zinkmethyl mit Methyläther. Versucht man dagegen die Einwirkung von reinem Methyljodid auf Zink (ohne Zusatz von Aether), so bleibt entweder, wenn die Hitze nicht gross genug war, viel Methyljodid unzersetzt; oder, wenn die Temperatur während der Einwirkung zu hoch war (höher als 120°), das schon gebildete Zinkmethyl wird durch Einwirkung des überschüssigen Methyljodids zu Jodzink und Methyl zerlegt. Die Darstelluug des reinen Zinkmethyls gelingt, nach Wanklyn, in folgender Weise. Man bereitet durch Einwirkung eines Gemenges von Methyljodid mit etwas Aether auf Zink eine Lösung von Zinkmethyl in Aether, setzt von neuem Methyljodid zu und erhitzt mit frischem Zink Man wiederholt diese Operation mehrmals und erhält zuletzt ein Gemenge von viel Zinkmethyl mit wenig Aether, aus welchem bei der Rectification zwischen 50°—60° reines Zinkmethyl destillirt.

Das Zinkmethyl gleicht in seinen Eigenschaften völlig dem Zinkäthyl. Es verbindet sich mit Jodzink zu einer krystallisirten Verbindung,

*) Vgl. Ann. Chem. Pharm. CII. 73. Hobson bezeichnet die Säure als Aethylotrithionsäure und gibt ihr die Formel: $S_3O_5(C_4H_5), HO$; er betrachtet sie als $3\ SO_2$, worin 1 O durch C_4H_5 ersetzt ist.

**) Brodie, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 168.

***) Frankland, Ann. Chem. Pharm. LXXI. 213; LXXV. 346; und besonders: CXI. 62.

wahrscheinlich $\overset{''}{Zn}\left\{\begin{matrix}CH_3\\J\end{matrix}\right.$. Gegen Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Natrium etc. verhält es sich genau wie Zinkäthyl. Mit Stickoxyd verbindet es sich direct und erzeugt eine der Dinitroäthylsäure entsprechende Verbindung, die Dinitromethylsäure (vgl. §. 771.). Auch mit schwefliger Säure verbindet es sich direct; aber während 1 Mol. Zinkäthyl mit 3 Mol. schwefliger Säure zusammentritt, vereinigt sich das Zinkmethyl nur mit 2 Mol. dieser Säure; das Product: $[\overset{''}{Zn}(CH_3)_2 + 2SO_2]$ wird von Hobson *) als methyldithionsaures Zink bezeichnet.

Zinkamyl: $Zn\left\{\begin{matrix}C_5H_{11}\\C_5H_{11}\end{matrix}\right.$; wird durch Erhitzen von Amyljodid mit 774.
Zink auf 180⁰ erkalten: es ist eine farblose Flüssigkeit, die an der Luft raucht ohne sich zu zersetzen. Es zerfällt mit Wasser zu Zinkoxydhydrat und Amylwasserstoff. (Frankland) **).

Cadmiumäthyl. Dass Cadmium unter Einfluss des Lichtes auf Aethyl- 775.
jodid einwirkt, ist schon von Frankland ***) beobachtet worden. Die Versuche von Wanklyn †) zeigen, dass eine Aethylverbindung des Cadmiums existirt, die indess bis jetzt nicht näher untersucht ist.

Magnesiumäthyl ††). Magnesiumfeile wirken schon bei ge- 776.
wöhnlicher Temperatur auf Aethyljodid. Man erhält, neben Magnesiumjodid, eine flüchtige lauchartig riechende Magnesiumverbindung, die, wie das Zinkäthyl selbstentzündlich ist und mit Wasser zu Magnesia und Aethylwasserstoff zerfällt. — Methyljodid wirkt mit derselben Leichtigkeit auf Magnesium ein; das Magnesiummethyl entspricht in seinen Eigenschaften dem Magnesiumäthyl.

Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale. Es wurde 777.
oben (§. 768.) schon erwähnt, dass bei den Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale der durch die zweiatomige Natur des Metalls †††) veran-

*) Ann. Chem Pharm. CV. 287.

**) ibid. LXXXV. 360.

***) ibid. LXXXV. 364.

†) Jahresb. 1856. 553.

††) Cahours 1859. Ann. Chem. Pharm. CXIV. 240.

†††) Dass das Quecksilber zweiatomig ist, ergibt sich sowohl aus den Dampfdichten seiner flüchtigen Verbindungen; als aus seinem gesammten chemischen Charakter. Man hat: $\overset{''}{Hg} = 200 = 1$ Atom $= 1$ Molecül. Beim Quecksilber besteht das Gasmolecül nur aus einem Atom; das Quecksilber weicht darin von den meisten Elementen ab, für welche die relative Grösse des Gasmolecüls bekannt ist; es zeigt eine gewisse Analogie mit vielen organischen Verbindungen, namentlich mit denjenigen Kohlenwasserstoffen, die die Rolle zweiatomiger Radicale spielen.

lasste Charakter am schärfsten ausgeprägt ist. Man kennt in der That für Methyl und für Aethyl je zwei Verbindungen mit Quecksilber. Nämlich:

Methylverbindungen.		Aethylverbindungen.	
Mercurodimethyl	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}(\Theta H_3)(\Theta H_3)$	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}(\Theta_2H_5)(\Theta_2H_5)$	Mercurodiäthyl
Mercuromethyl-(chlorid)	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}(\Theta H_3)\ \mathrm{Cl}$	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}(\Theta_2H_5)\ \mathrm{Cl}$	Mercuräthyl(chlorid)
Quecksilberchlorid	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}\ \mathrm{Cl}\ \mathrm{Cl}$	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}\ \mathrm{Cl}\ \mathrm{Cl}$	

Beide Arten von Verbindungen können als Quecksilberchlorid betrachtet werden, in welchem die Hälfte des Chlors oder alles Chlor durch ein Alkoholradical vertreten ist. Im letzteren Fall hat man eine indifferente Verbindung (einen neutralen Aether des Quecksilbers) unfähig mit Säuren oder mit sauren Elementen Verbindungen einzugehen. Ist dagegen nur die Hälfte des Chlors durch ein Alkoholradical ersetzt, so entsteht eine salzartige Verbindung, das heisst eine Substanz, die leicht

Die bis jetzt bekannten Dampfdichten flüchtiger Quecksilberverbindungen sind:

		Molecularformel.	Dampfdichte berechnet.	Dampfdichte gefunden.
Quecksilber		$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}$	6.92	7.03
„	chlorid	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}Cl_2$	9.38	9.8
„	bromid	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}Br_2$	12.46	12.16
„	jodid	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}J_2$	15.7	15.9
„	methyl	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}(\Theta H_3)_2$	7.96	8.29
„	äthyl	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}(\Theta_2H_5)_2$	8.58	9.97
„	chlorür	$\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}Cl$	8.15	8.35.

Für das Quecksilberchlorür scheint es indessen wahrscheinlicher, dass die Molecularformel: $\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}_2Cl_2$ ist und dass sein s. g. Dampf ein Gemenge der Zersetzungsproducte: Quecksilberchlorid und Quecksilber ist. Wenigstens finden die dem Quecksilberchlorür entsprechenden Salze ihre einfachste Deutung, wenn man annimmt, dass 2 Atome Quecksilber sich zu einem zusammengesetzten Radical: (Hg_2) vereinigen.

Die einfachsten Salze des Quecksilbers sind:

Oxydsalze neutral.	Oxydsalze basisch.	Oxydulsalze neutral.	Oxydulsalze basisch.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}\\ N\Theta_2\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}\\ N\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}(\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}_2)\\ N\Theta_2\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}(\overset{\prime\prime}{\mathrm{Hg}}_2)\\ N\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$

doppelte Zersetzung zeigt, und bei welcher der mit dem Chlor verbundene Rest [Mercuräthyl $= \overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)$] die Rolle eines einatomigen Radicals spielt.

Die beiden Arten der Quecksilberverbindungen sind für das Quecksilber genau dasselbe, was das Mercaptan (§. 673) und das Schwefeläthyl (§. 674) für den Schwefel sind:

Mercaptan.	Aethylsulfid.	Mercuräthylchlorid.	Mercurodiäthyl.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\mathrm{S}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\mathrm{S}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\Cl\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\overset{''}{Hg}$

nur mit dem, durch die verschiedene Natur des Schwefels und des Quecksilbers veranlassten Unterschied, dass, nach Sättigung einer Verwandtschaftseinheit durch ein Alkoholradical, beim Schwefel die andere Verwandtschafteinheit besonders leicht durch Metalle oder metallähnliche Radicale, beim Quecksilber dagegen durch Chlor oder chlorähnliche Radicale gebunden wird. Gerade so wie das Aethylsulfid als Aethyläther des Mercaptans, so kann das Mercurodiäthyl als Aethyläther der Mercuräthylverbindungen angesehen werden.

778. Bemerkenswerth ist die Leichtigkeit, mit welcher aus denjenigen Verbindungen, die 2 Alkoholradicale enthalten, die andern entstehen, in denen nur ein Alkoholradical enthalten ist.

Lässt man z. B. auf Mercurodiäthyl Brom (Jod oder Chlor) einwirken, so entsteht Mercuräthylbromid neben Aethylbromid; es findet also genau dasselbe Verhalten statt, wie bei den früher beschriebenen Arsenmethylverbindungen (vgl. §. 746). Man hat:

Mercurodiäthyl. — Mercuräthylbromid. — Aethylbromid.

$$\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)\boxed{(\Theta_2H_5)\quad Br}\,Br = \overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)Br + \Theta_2H_5.Br$$

Selbst Säuren wirken in entsprechender Weise. So entsteht z. B. bei Einwirkung von Bromwasserstoff:

Mercurodiäthyl. — Mercuräthylbromid. — Aethylwasserstoff.

$$\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)\boxed{(\Theta_2H_5)\quad Br}\,H = \overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)Br + \Theta_2H_5.H$$

und ebenso bei Einwirkung von Schwefelsäure das Schwefelsäure-Salz des Mercuräthyls und Aethylwasserstoff.

Ganz in derselben Weise wirken auch einige Salze. Lässt man z. B. Quecksilberchlorid auf Mercurodiäthyl einwirken, so entsteht, indem das letztere die Hälfte seines Aethyls gegen die Hälfte Chlor des ersteren austauscht, Mercuräthylchlorid. Man hat:

Mercurodiäthyl. — Quecksilberchlorid. — Mercuräthylchlorid.

$$\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)_2 + \overset{''}{Hg}Cl_2 = 2\,\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)Cl.$$

Umgekehrt entstehen aus den Quecksilberverbindungen, die nur ein Alkoholradical enthalten, leicht diejenigen mit zwei Alkoholradicalen. So tauscht z. B. das Mercuräthyljodid (und ebenso das Chlorid) bei Einwirkung auf Zinkäthyl sein Jod gegen Aethyl aus und es entsteht Mercurodiäthyl.

Mercuräthyljodid.		Zinkäthyl.		Mercurodiäthyl.		Jodzink.
$2\,\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)J$	+	$\overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2$	=	$2\,\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)(\Theta_2H_5)$	+	$\overset{''}{Zn}J_2$

779. Bildung. Die Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale entstehen:

I. Bei Einwirkung von metallischem Quecksilber auf Methyljodid oder Aethyljodid. Dabei wird Mercuräthyljodid oder Mercuromethyljodid gebildet:

$$\overset{''}{Hg} + \Theta_2H_5J = \overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)J.$$

II. Bei Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Zinkäthyl oder Zinkmethyl. Dabei entsteht, wenn äquivalente Mengen angewandt wurden, direct Mercurodiäthyl oder Mercurodimethyl:

$$\overset{''}{Hg}Cl_2 + \overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2 = \overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)_2 + \overset{''}{Zn}Cl_2.$$

Da aber, wie oben erwähnt, Mercurodiäthyl mit Quecksilberchlorid sich zu Mercuräthylchlorid umsetzt, während umgekehrt Mercuräthylchlorid mit Zinkäthyl das Mercurodiäthyl erzeugt, so hängt es von den Bedingungen des Versuchs ab, ob Mercurodiäthyl oder Mercuräthylchlorid erhalten wird.

III. Die Mercuräthylverbindungen sind ferner erhalten worden durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Bismäthin (§. 764), dabei entsteht nämlich: Mercuräthylchlorid und Bismäthylchlorid. (Dünhaupt.):

Triäthylbismuthin.		Quecksilberchlorid.		Bismuthomonäthylchlorid.		Mercuräthylchlorid.
$2\,Bi.(\Theta_2H_5)_3$	+	$2\,\overset{''}{Hg}Cl_2$	=	$2\,Bi(\Theta_2H_5)Cl_2$	+	$2\,\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)Cl$

Verschiedene Versuche eine gemischte Quecksilberverbindung, das Mercuräthylmethyl $= \overset{''}{Hg}(\Theta H_3)(\Theta_2H_5)$ darzustellen, gaben keine völlig entscheidenden Resultate. Bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Mercuromethyljodid erhielt Frankland Zinkmethyl und Mercurodiäthyl. Bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Mercuräthylchlorid wurde eine bei etwa 130° siedende Flüssigkeit erhalten, die wahrscheinlich Mercuräthylmethyl ist, sich aber bei jeder Destillation in leichter flüchtiges Mercurodimethyl und schwerer flüchtiges Mercurodiäthyl zerlegt *).

*) Frankland, Ann. Chem. Pharm. CXI. 57.

Im Folgenden ist das Wichtigste über Darstellung und Eigenschaften der Quecksilbermethyl- und -Aethylverbindungen zusammengestellt *).

Lässt man Methyljodid während mehrerer Tage unter Einwirkung des Son- 780.
nenlichts mit Quecksilber in Berührung, so entsteht eine weisse krystallinische Masse von Mercuromethyljodid: $\overset{''}{Hg}(\Theta H_3)J$ (Frankland). Aethyljodid wird bei Einwirkung von Sonnenlicht durch Quecksilber völlig zersetzt, es entsteht Jodquecksilber und ein Gasgemenge, welches aus Aethyl, Aethylwasserstoff und Aethylen besteht (Frankland) (vgl. §. 663). Setzt man dagegen Aethyljodid und Quecksilber dem zerstreuten Tageslichte aus, so bilden sich nach einigen Wochen farblose Krystalle von Mercuräthyljodid: $\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)J$ (Strecker). — Giesst man eine verdünnte und warme Lösung von Quecksilberchlorid in Weingeist zu einer weingeistigen Lösung von Triäthylbismuthin, so scheidet sich ein flockiger Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen wieder löst; beim Erkalten krystallistrt dann Mercuräthylchlorid: $\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)Cl$, während Bismuthomonäthylchlorid: $Bi(\Theta_2H_5)Cl_2$ in Lösung bleibt (Dünhaupt). Wird statt des Quecksilberchlorids Quecksilberbromid angewandt, so erhält man Mercuräthylbromid: $Hg(\Theta_2H_5)Br$. — Am besten erhält man die Mercuräthylverbindungen, indem man gepulvertes Quecksilberchlorid, in gerade hinreichender Menge, in eine ätherische Lösung von Zinkäthyl einträgt. Es entsteht dabei Mercurodiäthyl: $\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)_2$, welches sich als schwerere Schicht unter einer Lösung von Zinkchlorid in Aether absetzt. Durch Destillation erhält man das Mercurodiäthyl (Buckton). Will man Mercuräthylchlorid darstellen, so löst man das rohe Mercurodiäthyl in Alkohol und kocht mit Quecksilberchlorid, beim Abkühlen der filtrirten Lösung krystallisirt dann Mercuräthylchlorid (Frankland).

Zur Darstellung der übrigen Quecksilberverbindungen der Alkoholradicale dienen die eben erwähnten Substanzen als Ausgangspunkt. Die Darstellung selbst ist nach den oben mitgetheilten allgemeinen Reactionen verständlich.

Quecksilbermethylverbindungen. Das Mercuromethyljodid krystallisirt aus Aether in perlmutterglänzenden Blättchen, es ist in Alkohol ziemlich löslich, schmilzt bei 143° und sublimirt dann unverändert. Im Luftstrom sublimirt es schon bei 100°. Durch doppelte Zersetzung mit salpetersaurem Silberoxyd erhält man Mercuromethylnitrat: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Hg}(\Theta H_3)\\ N\Theta_2\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$, aus dessen Lösung durch Salzsäure das Mercuromethylchlorid als perlmutterglänzende Schüppchen gefällt wird (Strecker).

Destillirt man Mercuromethyljodid mit Kalihydrat, Kalkhydrat oder besser mit Cyankalium, so erhält man Mercurodimethyl: $\overset{''}{Hg}(\Theta H_3)_2$, als farblose, leicht entzündliche Flüssigkeit, die bei 93° — 96° siedet, in Alkohol und Aether

*) Vgl. besonders: Frankland, Ann. Chem. Pharm. LXXVII. 224; LXXXV. 361; CXI. 57.
Strecker, ibid. XCII. 75.
Dünhaupt, ibid. XCII. 379.
Buckton, ibid. CVIII. 103; CIX. 218.

löslich, in Wasser unlöslich; spec. Gew. = 3,07. Die Zersetzung erfolgt bei Anwendung von Cyankalium nach der Gleichung:

Mercuromethyl-jodid.		Cyankalium.		Mercuro-dimethyl.				
$2\,\overset{''}{Hg}(\Theta H_3)J$	+	$2\,K(\Theta N)$	=	$\overset{''}{Hg}(\Theta H_3)_2$	+	$2\,KJ$	+	$\overset{''}{Hg}(\Theta N)_2$

statt des Cyanquecksilbers entsteht Quecksilber und Paracyan.

Von Brom oder Jod und ebenso von Salzsäure oder Schwefeläure wird das Mercurodimethyl zersetzt, indem Mercuromethylbromid, -chlorid, oder -sulfat erhalten wird, während Methylbromid oder Methylwasserstoff entweicht. Auch bei Einwirkung von Phosphorchlorür entsteht Mercuräthylchlorid. Mit Zinnchlorid bildet das Mercurodimethyl eine krystallisirbare Verbindung, die bei Zusatz von Wasser zerfällt unter Bildung von Mercuromethylchlorid (Buckton).

Quecksilberäthylverbindungen. Das Mercuräthylchlorid: $\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)Cl$ und ebenso die entsprechenden Brom- oder Jodverbindungen krystalliren aus Alkohol oder Aether in weissen irisirenden Blättchen, die unangenehm riechen und ohne Zersetzung sublimiren. Das Mercuräthylsulfid: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)\\ \overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)\end{matrix}\right\} S$ wird von Schwefelammonium aus der Lösung des Chlorids als gelblichweisses Pulver gefällt, es kann aus Aether krystallisirt werden. Das Mercuräthyloxyd wird als Hydrat: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)\\ H\end{matrix}\right\} \Theta$ erhalten durch Versetzen des Chlorids mit Silberoxyd, es ist nicht krystallisirbar; seine wässrige Lösung reagirt stark alkalisch, treibt das Ammoniak aus und fällt Thonerde. Das salpetersaure, schwefelsaure und oxalsaure Salz sind ebenfalls krystallisirbar (Strecker, Dünhaupt).

Das Mercurodiäthyl: $\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)_2$ ist eine leicht entzündliche, schwere Flüssigkeit (spec. Gew. 2,44), die bei 158° — 160° siedet; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig löslich, aber mischbar mit Aether. Man erhält es nur schwer durch Destillation von Mercuräthylchlorid mit Kali oder Cyankalium, leichter durch Einwirkung von Zinkäthyl auf Mercuräthyljodid, am zweckmässigsten nach der oben erwähnten Methode durch Einwirkung von Quecksilberchlorid auf Zinkäthyl. Dass es von Brom, concentrirter Salzsäure oder von Schwefelsäure zersetzt wird, indem die Hälfte des Aethyls austritt, während eine Mercuräthylverbindung entsteht, wurde oben erwähnt; ebenso, dass es beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Quecksilberchlorid Mercuräthylchlorid erzeugt (Buckton).

Die Isolirung des Radicals Mercuräthyl = $\left.\begin{matrix}\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)\\ \overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)\end{matrix}\right\}$ ist bis jetzt nicht gelungen. Bei Einwirkung von Quecksilberchlorür auf Zinkäthyl entsteht Mercurodiäthyl, während Quecksilber ausgeschieden wird. Man hat:

Zinkäthyl.		Quecksilber-chlorür.		Mercurodi-äthyl.				
$\overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2$	+	$\overset{''}{Hg}_2Cl_2$	=	$\overset{''}{Hg}(\Theta_2H_5)_2$	+	$\overset{''}{Zn}Cl_2$	+	$\overset{''}{Hg}$

Tellur- und Selenverbindungen der Alkoholradicale*). 781.
Die Tellur- und Selenverbindungen des Aethyls sind früher schon beschrieben worden (§. 675). Es wurde dort erwähnt, dass die Verbindungen: $Se\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ und $Te\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ in ihrem Verhalten völlig dem Mercaptan: $S\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right.$ entsprechen, dass dagegen das Selenäthyl und Telluräthyl: $Se\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right.$ und $Te\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right.$ ein eigenthümliches und von dem des Aethylsulfids $S\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right.$ abweichendes Verhalten zeigen. Beide Verbindungen sind nämlich fähig sich mit Chlor, Brom, Sauerstoff und auch mit Säuren zu vereinigen und so salzartige Verbindungen zu erzeugen, in welchen sie, ähnlich wie die Verbindungen mancher Metalle mit Alkoholradicalen, die Rolle zusammengesetzter Radicale spielen. Man kennt z. B. ein Telluräthylchlorid: $Te(\Theta_2H_5)_2Cl_2$, ein Telluräthyloxyd: $Te(\Theta_2H_5)_2\Theta$ etc. Diese Verbindungen entsprechen dem Aethylphosphinchlorid: $P(\Theta_2H_5)_3Cl_2$ und dem Aethylphosphinoxyd: $P(\Theta_2H_5)_3\Theta$; das Telluräthyl ist in der That für das zweiatomige Tellur genau, was das Triäthylphosphin für den dreiatomigen Phosphor ist (vgl. §§. 733 ff.). Ausser diesen verhältnissmässig einfach zusammengesetzten Verbindungen existiren noch einige Oxychloride und Oxybromide etc., die als Molecularaneinanderlagerungen der Oxyde mit dem Chlorid oder Bromid etc. betrachtet werden können.

Bemerkenswerth ist noch, dass die Tellurverbindungen diese basischen Eigenschaften in weit ausgeprägterem Grade besitzen als die entsprechenden Verbindungen des Selens; so zwar, dass für das Tellur sowohl die Aethyl- als die Methylverbindung solche salzartige Verbindungen erzeugen, während bei dem Selen nur die Aethylverbindungen die Rolle eines Radicals zu spielen im Stande ist, das Selenmethyl dagegen sich verhält wie das Schwefeläthyl.

Bis zu einem gewissen Grade zeigt indess selbst das Schwefeläthyl ein solches basisches Verhalten, insofern es nämlich im Stande ist mit einzelnen sauren Chloriden. z. B. mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid, krystallisirbare Verbindungen zu bilden. (Loir) **).

Man erhält diese Verbindungen indem man die betreffende Tellur- oder Selenverbindung in Salpetersäure löst; die Lösung enthält das salpetersaure Salz der Tellur- oder Selenbase; durch Zusatz von Salzsäure,

*) Vgl.: Wöhler, Ann. Chem. Pharm. XXXV. 112; LXXXIV. 69.
Mallet, ibid. LXXIX. 223.
Wöhler u. Dean, ibid. XCIII. 233.
Joy, ibid. LXXXVI. 35.

**) Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 369.

Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure werden die Chloride, Bromide und Jodide als krystallinische Niederschläge gefällt; aus den Lösungen dieser scheidet Ammoniak nicht etwa das Oxyd, sondern vielmehr ein Oxychlorid, Oxybromid oder Oxyjodid aus; die Oxyde selbst können dagegen aus den Jodiden oder Chloriden durch Silberoxyd erhalten werden.

Beispielsweise mögen die Verbindungen des Tellurmethyls etwas näher beschrieben werden. Löst man Tellurmethyl, durch Destillation von methylschwefelsaurem Baryt mit Tellurkalium erhalten (Siedep. 82°), unter Erwärmung in Salpetersäure, so wird salpetersaures Tellurmethyl gebildet, welches in farblosen Prismen krystallisirt. Das Tellurmethylchlorid: $Te(\Theta H_3)_2Cl_2$, wird durch Salzsäure als weisser Niederschlag gefällt, es schmilzt bei 97°,5 und kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden. Das Bromid: $Te(\Theta H_3)_2Br_2$ gleicht dem Chlorid, es schmilzt bei 89°. Das Jodid: $Te(\Theta H_3)_2J_2$ wird von Jodwasserstoffsäure als gelber, bald roth werdender Niederschlag gefällt, es krystallisirt aus heissem Wasser oder Alkohol in zinnoberrothen Prismen. Setzt man zur Lösung des Chlorids Ammoniak, so werden farblose Krystalle von Tellurmethyloxychlorid: $\left.\begin{matrix}Te(\Theta H_3)_2\\Te(\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\Cl_2\end{matrix}$ erhalten. Das Tellurmethyloxyd: $Te(\Theta H_3)_2\Theta$ entsteht in wässriger Lösung durch Zersetzung des Chlorids oder Jodids mit Silberoxyd; es bleibt beim Verdunsten der Lösung als undeutlich krystallisirte zerfliessliche Masse; es treibt Ammoniak aus, fällt Kupferoxyd und wird von schwefliger Säure rasch reducirt unter Abscheidung von Tellurmethyl.

Verbindungen der Alkoholradicale mit vieratomigen Metallen.

782. **Zinnverbindungen der Alkoholradicale.** Die Zinnverbindungen der Alkoholradicale und namentlich des Aethyls sind schon 1852 von Löwig *), Frankland **), Cahours und Riche ***) untersucht worden. In neuerer Zeit haben sich wesentlich: Cahours †), Buckton ††) und Frankland mit diesem Gegenstand beschäftigt.

Die Verbindungen des Zinns mit den Alkoholradicalen finden ihre einfachste Deutung, wenn man annimmt, das Zinn sei ein vieratomiges Element; das heisst ein Atom Zinn (Sn = 118) besitze die Eigenschaft sich mit 4 Atom Chlor etc. zu verbinden. Man hat dann die folgenden Reihen von Verbindungen, die sämmtlich als Zinnchlorid betrachtet werden können, in welchem ein Theil des Chlors oder auch alles Chlor durch Alkoholradicale ersetzt ist.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXIV. 108.
**) ibid. LXXXV. 332; CXI. 44.
***) ibid. LXXXIV. 333; LXXXVII. 316.
†) ibid. CXI. 239; CXIV. 244, 354.
††) ibid. CIX. 225.

Methylverbindungen*).		Aethylverbindungen.	
Stanntetramethyl	$Sn(\Theta H_3)_4$	$Sn(\Theta_2H_5)_4$	Stanntetrāthyl.
Stanntrimethyl-(chlorid)	$Sn(\Theta H_3)_3Cl$	$Sn(\Theta_2H_5)_3Cl$	Stanntriäthyl-(chlorid).
Stanndimethyl-(chlorid)	$Sn(\Theta H_3)_2Cl_2$	$Sn(\Theta_2H_5)_2Cl_2$	Stanndiäthyl-(chlorid).
unbekannt	$Sn(\Theta H_3)Cl_3$	$Sn(\Theta_4H_5)Cl_3$	unbekannt.
Zinnchlorid	$SnCl_4$	$SnCl_4$	Zinnchlorid.

Die Stannmonomethyl- und Stannmonäthylverbindungen [$Sn(\Theta H_3)Cl_3$ und entsprechende] sind bis jetzt nicht bekannt. Dagegen kennt man zwei dem Stanntetramethyl und dem Stanntetrāthyl entsprechende intermediäre Verbindungen; nämlich:

Stanndimethyldiäthyl $Sn(\Theta H_3)_2(\Theta_2H_5)_2$
Stanntrimethyläthyl $Sn(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_5)$.

Man hat ferner die den beiden in der Tabelle aufgeführten Chloriden entsprechenden Radicale isolirt dargestellt. Nämlich:

Stanntrimethyl	$\left.\begin{matrix}Sn(\Theta H_3)_3\\Sn(\Theta H_3)_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_3\\Sn(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}$	Stanntriäthyl.
Stanndimethyl	$\left.\begin{matrix}Sn(\Theta H_3)_2\\Sn(\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2\\Sn(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$	Stanndiäthyl.

Da man das Zinn gewöhnlich halb so gross annimmt: Sn = 59, so werden diese Verbindungen meist durch etwas andere Formeln dargestellt und mit anderen Namen bezeichnet. Zur Vermeidung von Missverständnissen sind beide Bezeichnungs- und Benennungsweisen hier neben einander gesetzt:

	Sn = 118.		Sn = 59.	
Stanntetrāthyl	$Sn(\Theta_2H_5)_4$	=	$Sn(\Theta_2H_5)_2$	Stanndiäthyl.
Stanntriäthyl	$Sn(\Theta_2H_5)_3$	=	$Sn_2(\Theta_2H_5)_3$	Stannsesquiäthyl.
Stanndiäthyl	$Sn(\Theta_2H_5)_2$	=	$Sn(\Theta_2H_5)$	Stannäthyl.
Stannäthyl	$Sn(\Theta_2H_5)$	=	—	

*) Auch die bis jetzt bekannten Dampfdichten flüchtiger Zinnverbindungen zeigen, dass das Zinn vieratomig ist, und unterstützen die hier gebrauchten Molecularformeln. Man hat:

	Molecularformel.	Dampfdichte berechnet.	Dampfdichte gefunden.
Zinnchlorid	$Sn\ Cl_4$	8.999	9.1997
Stanndimethylchlorid	$Sn(\Theta H_3)_2Cl_2$	7.578	7.731
Stanndiäthylchlorid	$Sn(\Theta_2H_5)_2Cl_2$	7.547	8.710
Stanndiäthylbromid	$Sn(\Theta_2H_5)_2Br_2$	11.626	11.64
Stanntrimethyljodid	$Sn(\Theta H_3)_3J$	10.042	10.325
Stanntriäthylchlorid	$Sn(\Theta_2H_5)_3Cl$	8.322	8.43
Stanntriäthylbromid	$Sn(\Theta_2H_5)_3Br$	9.862	9.924
Stanndimethyldiäthyl	$Sn(\Theta H_3)_2(\Theta_2H_5)_2$	7.059	8.638
Stanntetrāthyl	$Sn(\Theta_2H_5)_4$	8.028	8.021.

Ausser diesen einfachsten Verbindungen, die zum Zinnchlorid in derselben Beziehung stehen, wie die früher (§§. 743 ff.) beschriebenen Arsenmethylverbindungen zum Arsenchlorür, existiren noch eine Anzahl anderer Verbindungen von complicirterer Zusammensetzung. Alle diese Substanzen bleiben zunächst, der Uebersichtlichkeit wegen, unberücksichtigt; es wird nachher gezeigt werden, dass sie zu den einfacheren Zinnäthylverbindungen in sehr naher Beziehung stehen.

Da die bis jetzt dargestellten Methylverbindungen des Zinns die vollständigste Analogie mit den entsprechenden Aethylverbindungen zeigen, so genügt es nur diese letzteren ausführlicher abzuhandeln *).

Zinnäthylverbindungen.

783. Bildung. Die Zinnäthylverbindungen sind bis jetzt wesentlich durch Einwirkung von metallischem Zinn oder einer Legirung von Zinn und Natrium auf Aethyljodid (oder auch Aethylbromid) dargestellt worden. Wird reines Zinn angewandt, so muss entweder auf 180^0 erhitzt werden, oder man setzt die Substanzen der Einwirkung der durch einen parabolischen Spiegel concentrirten Sonnenstrahlen aus (Frankland). Bei Anwendung einer Legirung von Zinn und Natrium erfolgt die Einwirkung bei um so niederer Temperatur je reicher die Legirung an Natrium ist, so zwar, dass Natrium reichere Legirungen (z. B. 1 Th. Na auf 4 Th. Sn) schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aethyljodid einwirken. Zur Beendigung der Reaction ist es stets zweckmässig auf 120^0 zu erhitzen (Cahours).

Bei Anwendung von Zinn allein wird fast ausschliesslich krystillisirendes Standdiäthyljodid: $Sn(\Theta_2H_5)_2J_2$ erhalten. Bei Anwendung von an Natrium armen Zinnlegirungen entsteht ebenfalls wesentlich dieses Jodid; gleichzeitig wird, und zwar in um so grösserer Menge je reicher die Legirung an Natrium ist, Stanntriäthyljodid: $Sn(\Theta_2H_5)_3J$ gebildet. Wird endlich eine an Natrium reiche Legirung angewandt (1 Th. Natrium auf 4 Th. Zinn), so entstehen fast ausschliesslich freie Radicale, nämlich: Standdiäthyl: $\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2\\Sn(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$ und Stanntriäthyl: $\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_3\\Sn(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}$ (Cahours).

Die Zinnäthylverbingungen können ferner durch Einwirkung von Zinnchlorid auf Zinkäthyl erhalten werden.

Genetische Beziehungen der verschiedenen Zinnäthylverbindungen. Gerade so wie man bei den Arsenmethylverbindungen durch Einwirkung von Chlor von den methylreicheren Gliedern der Reihe zu den methylärmeren herabsteigen kann, bis endlich Arsenchlorür erhalten

*) Ueber Zinnamylverbindungen vgl. Grimm, Ann. Chem. Pharm. XCII. 383.

wird, und wie man umgekehrt durch Einwirkung von Zinkmethyl in der Reihe aufsteigend, methylreichere Verbindungen darstellen kann, so ist auch bei den Zinnäthylverbindungen durch Einwirkung von Jod oder von Salzsäure ein Absteigen in der Reihe und umgekehrt durch Einwirkung von Zinkäthyl ein Aufsteigen möglich.

Lässt man auf Stannteträthyl, Stanntriäthyljodid oder Stanndiäthyljodid Jod einwirken, so wird stets Aethyl entzogen und durch Jod ersetzt; es entsteht Aethyljodid und das nächst niedere, d. h. an Aethyl ärmere und an Jod reichere Glied der Reihe (Cahours). Man hat:

Stannteträthyl. + ... = ... + Stanntriäthyljodid.

$$Sn(C_2H_5)_4 + J_2 = (C_2H_5)J + Sn(C_2H_5)_3J$$

Stanntriäthyljodid. + ... = ... + Stanndiäthyljodid.

$$Sn(C_2H_5)_3J + J_2 = (C_2H_5)J + Sn(C_2H_5)_2J_2$$

Stanndiäthyljodid. + ... = ... + Zinnjodid.

$$Sn(C_2H_5)_2J_2 + 2J_2 = 2(C_2H_5)J + SnJ_4$$

Lässt man z. B. auf Stannteträthyl in der Kälte wenig Jod einwirken, so entsteht Stanntriäthyljodid; erwärmt man mit mehr Jod, so wird Stanndiäthyljodid gebildet; erhitzt man in zugeschmolzenen Röhren mit viel Jod, so bildet sich Zinnjodid. Es ist bis jetzt nicht gelungen, diese Reaction bei Bildung des in der Reihe noch fehlenden Stannmonäthyljodids: $Sn(C_2H_5)J_3$ einzuhalten.

Ganz ähnlich wirkt Salzsäure, nur wird dann statt des Aethyljodids Aethylwassenstoff gebildet. Aus Stannteträthyl entsteht z. B. beim Erhitzen mit Salzsäure zuerst Stanntriäthylchlorid und dann Stanndiäthylchlorid (Frankland, Buckton):

Stannteträthyl. + ... = ... + Stanntriäthylchlorid.

$$Sn(C_2H_5)_4 + HCl = C_2H_5.H + Sn(C_2H_5)_3Cl$$

Stanntriäthylchlorid. + ... = ... + Stanndiäthylchlorid.

$$Sn(C_2H_5)_3Cl + HCl = C_2H_5.H + Sn(C_2H_5)_2Cl_2$$

Durch Einwirkung von Zinkäthyl ist aus Stanndiäthyljodid das Stannteträthyl erhalten worden:

Stanndiäthyljodid. + ... = ... + Stannteträthyl.

$$Sn(C_2H_5)_2J_2 + \overset{''}{Zn}(C_2H_5)_2 = \overset{''}{Zn}Cl_2 + Sn(C_2H_5)_4$$

Bei diesem Versuch ist Zinkäthyl im Ueberschuss angewandt worden (Buckton, Frankland); es ist wahrscheinlich, dass bei Einwirkung von weniger Zinkäthyl das zwischenliegende Glied der Reihe, Stanntriäthyljodid, erhalten wird.

Ebenso entsteht bei Einwirkung von Zinkmethyl auf Stanndiäthyljodid das Stanndimethyldiäthyl (Frankland):

Stanndiäthyljodid. + Zinkmethyl. = ... + Stanndimethyldiäthyl.

$$Sn(C_2H_5)_2J_2 + \overset{''}{Zn}(CH_3)_2 = \overset{''}{Zn}Cl_2 + Sn(C_2H_5)_2(CH_3)_2$$

Und, durch eine entsprechende Reaction, bei Einwirkung von Zinkäthyl auf Stanntrimethyljodid das Stanntrimethyläthyl (Cahours):

Stanntrimethyljodid. Stanntrimethyläthyl.

$$2\,Sn(\Theta H_3)_3J + \overset{''}{Zn}(\Theta_2H_5)_2 = \overset{''}{Zn}Cl_2 + 2\,Sn(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_5)$$

785. Die Isolirung der Radicale ist bis jetzt nur für Stanndiäthyl durch eine einfache Reaction ausgeführt. Lässt man nämlich auf Stanndiäthylchlorid Zink einwirken, so entsteht (genau wie bei der Isolirung das Radicals Kakodyl §. 754). Zinkchlorid und Stanndiäthyl (Frankland):

Stanndiäthylchlorid. Stanndiäthyl.

$$2\,Sn(\Theta_2H_5)_2Cl_2 + 2\,\overset{''}{Zn} = 2\,\overset{''}{Zn}Cl_2 + \left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2\\Sn(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$$

Es unterliegt keinem Zweifel, dass Natrium in derselben Weise wirkt wie Zink, und dass desshalb bei Einwirkung von Zinn-Natrium-Legirungen auf Jodäthyl um so mehr freie Radicale entstehen, je reicher die Legirung an Natrium ist.

Es ist ferner sehr wahrscheinlich, dass Aethyljodid sich mit den freien Radicalen, mit Stanndiäthyl wenigstens, direct verbindet:

Stanndiäthyl: $\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2\\Sn(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\} + 2\,\Theta_2H_5J = 2\,Sn(\Theta_2H_5)_3J$ — Stanntriäthyljodid.

So erklärt sich, dass es bei Darstellung der Zinnäthylverbindungen von der Menge des angewandten Jodäthyls abhängig ist, ob ein freies Radical oder das Jodid des äthylreicheren Radicals erhalten wird.

Bemerkenswerth ist ferner, dass das Stanndiäthyl beim Erhitzen Zersetzung erleidet, indem es in Zinn und Stannteträthyl zerfällt (Cahours):

Stanndiäthyl. Stannteträthyl.

$$\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2\\Sn(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\} = Sn + Sn(\Theta_2H_5)_4$$

und endlich, dass Stanndiäthyloxyd sich beim Erhitzen mit Kalilauge zersetzt, indem zinnsaures Kali und flüchtiges Stanntriäthyloxyd gebildet wird. (Cahours.)

Stanndiäthyloxyd. Stanntriäthyloxyd.

$$3\,Sn(\Theta_2H_5)_2\Theta + 2\,KH\Theta = H_2\Theta + \left.\begin{matrix}\overset{IV}{Sn}\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_3\\Sn(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta$$

Einzelbeschreibung der Stannäthylverbindungen.

786. Stannteträthyl. Das Stannteträthyl: $Sn(\Theta_2H_5)_4$, ist eine farblose und fast geruchlose Flüssigkeit, spec. Gew. 1.19; Siedep. 181 Es ist leicht entzündlich und brennt mit stark leuchtender Flamme. Es ist unfähig salzartige Verbindungen einzugehen, verhält sich vielmehr wie ein Aether des Stanntriäthyls oder des Stanndiäthyls. Bei Einwirkung von Jod oder von Salzsäure wird unter Austritt von Aethyljodid oder Aethylwasserstoff Stanntriäthyljodid oder Chlorid, oder auch

Stanndiäthyljodid oder Chlorid erzeugt. Das Stanndimethyldiäthyl: $Sn(\Theta H_3)_2(\Theta_2H_5)_2$, siedet bei 144⁰ — 146⁰; das Stanntrimethyläthyl: $Sn(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_5)$, bei etwa 150⁰; das Stanntetramethyl: $Sn(\Theta H_3)_4$ bei 140⁰ — 145⁰.

Stanntriäthyl. Das Radical Stanntriäthyl: $\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_3\\Sn(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}$ ist ein gelbes, bei etwas 180⁰ siedendes Oel, es vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod. Die Verbindungen des Stanntriäthyls sind meist ohne Zersetzung flüchtig und besitzen einen stechenden Geruch. Das Stanntriäthyloxyd: $\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_3\\Sn(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta$, am bessten durch Destillation von Stanndiäthyloxyd mit Kali erhalten, bildet als Hydrat: $\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_3\\Sn(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$ farblose glänzende Prismen, die bei 44⁰ schmelzen und bei 272⁰ sieden. Es ist löslich in Alkohol, Aether und Wasser, die letztere Lösung reagirt stark alkalisch. Erhitzt man es längere Zeit bei einer seinem Siedepunkt naheliegenden Temperatur, so erhält man es wasserfrei. Es gibt mit Säuren direct Salze. Das Stanntriäthyljodid: $Sn(\Theta_2H_5)_3J$ (spec. Gew. 1.83; Siedep. 235⁰—238⁰); Stanntriäthylbromid: $Sn(\Theta_2H_5)_3Br$ (Siedep. 222⁰—224⁰) und das Stanntriäthylchlorid: $Sn(\Theta_2H_5)_3Cl$ (spec. Gew. 1.428; Siedep. 208⁰ — 210⁰) sind stechend riechende ölartige Flüssigkeiten, die in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind; das Chlorid erstarrt bei etwa 0⁰ krystallinisch. Das Stanntriäthylcyanid, aus dem Jodid und Cyansilber erhalten, sublimirt in schönen Nadeln. Das salpetersaure Salz ist schwer krystallisirbar; das schwefelsaure Salz krystallisirt in glänzenden Prismen. Das ameisensaure und das essigsaure Salz sind ebenfalls krystallisirbar und ohne Zersetzung flüchtig. Das oxalsaure Salz krystallisirt leicht und ist in Wasser sehr löslich.

Stanndiäthyl. Das Radical Stanndiäthyl: $\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2\\Sn(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$ ist eine dicke, ölige, in Wasser unlösliche Flüssigkeit (spec. Gew. 1.55), die sich beim Erhitzen in Zinn und Stannteträthyl zersetzt. Es verbindet sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Brom und Jod. Das Stanndiäthylchlorid: $Sn(\Theta_2H_5)_2Cl_2$ (schmilzt: 60⁰, siedet: 220⁰), das Stanndiäthylbromid: $Sn(\Theta_2H_5)_2Br_2$ (siedet: 232⁰ — 233⁰) und das Stanndiäthyljodid: $Sn(\Theta_2H_5)_2J_2$ (schmilzt: 42⁰, siedet: 240⁰) krystallisiren in seidenglänzenden Nadeln und sind in Alkohol, Aether und auch in Wasser, namentlich beim Erhitzen, löslich. Aus ihren Lösungen fällt Ammoniak, das Stanndiäthyloxyd = $Sn(\Theta_2H_5)_2\Theta$ als weisses amorphes Pulver, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslich. Aus diesem Oxyd können durch Säuren direct die Salze des Stanndiäthyls erhalten werden. Das salpetersaure Salz: $\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2\\(N\Theta_2)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ krystallisirt in grossen Prismen, das schwefelsaure Salz: $\left.\begin{matrix}S\Theta_2\\Sn(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ in glänzenden Blättchen. Auch das ameisensaure, essigsaure und weinsaure Salz sind krystallisirbar. Das oxalsaure Salz ist ein unlösliches blendend weisses Pulver.

Es wurde oben (§. 782) erwähnt, dass ausser diesen einfacheren 787.
von dem Zinnchlorid sich herleitenden Aethylverbindungen noch eine Anzahl anderer Substanzen von complicirterer Zusammensetzung existiren. Diese Verbindungen sind wesentlich von Löwig untersucht worden. Bei Einwirkung von Jodäthyl auf eine, zur Mässigung der Reaction mit Sand

gemengte, Legirung von 1 Th. Natrium mit 6 Th. Zinn, und Abdestilliren des überschüssigen Jodäthyls wurde eine Masse erhalten, aus welcher durch verschiedene Lösungsmittel verschiedene Zinnäthylradicale und Jodide solcher Radicale getrennt werden konnten.

Löwig unterschied damals die folgende Radicale:

Stannäthyl	$Sn(C_4H_5)$	$Sn(C_4H_5)J$
Methstannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_3$	$Sn_2(C_4H_5)_3J$
Aethstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_5$	$Sn_4(C_4H_5)_5J$
Methylenstannäthyl	—	$Sn_2(C_4H_5)_2J$
Elaylstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_4$	$Sn_4(C_4H_5)_4J$
Acetstannäthyl	—	$Sn_4(C_4H_5)_3J$

Für einzelne wurden die freien Radicale und die Jodide, für andere dagegen nur die Jodide und niemals die freien Radicale erhalten. Von diesen Verbindungen ist die als Stannäthyl bezeichnete Substanz identisch mit den oben als Stanndiäthyl bezeichneten Verbindung; das Methstannäthyl ist identisch mit Stanntriäthyl. Die meisten der übrigen von Löwig beschriebenen Verbindungen sind von andern Chemikern nicht wieder erhalten worden. Nur eine mit Löwig's Methylenstannäthyljodid gleich zusammengesetzte und wahrscheinlich identische Substanz wurde von Cahours bei Einwirkung von Jod auf Stanntriäthyl und von Frankland bei Einwirkung von Jod auf Stanndimethyldiäthyl erhalten.

Man hat nämlich:

Stanntriäthyl.

$$\left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_3\\Sn(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\} + 2\,J_2 = 2\,(\Theta_2H_5)J + \left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2J\\Sn(\Theta_2H_5)_2J\end{matrix}\right\}\ [= Sn_2(C_4H_5)_2J \text{ alt}].$$

Stanndimethyldiäthyl.

$$2\,Sn(\Theta H_3)_2(\Theta_2H_5)_2 + 3\,J_2 = 4\,(\Theta H_3)J + \left.\begin{matrix}Sn(\Theta_2H_5)_2J\\Sn(\Theta_2H_5)_2J\end{matrix}\right\}$$

In Betreff der Eigenschaften der Löwig'schen Zinnäthylverbindungen mag nur erwähnt werden, dass die freien Radicale: Aethstannäthyl und Elaylstannäthyl ölartige Flüssigkeiten sind, dass aber von diesen sowohl als von den beiden nie in freiem Zustand beobachteten Radicalen: Methylenstannäthyl und Acetstannäthyl, meistens krystallisirte Chlor-, Brom- oder Jodverbindungen, krystallisirte salpetersaure oder schwefelsaure Salze und für das Aethstannäthyl auch ein krystallisirtes Oxydhydrat erhalten wurden.

788. Da die Existenz dieser von Löwig beschriebenen Verbindungen mehrfach angezweifelt worden ist *), so scheint es geeignet, die Be-

*) Vgl. z. B.: Strecker, Ann. Chem. Pharm. CV. 306.

ziehungen dieser Körper zu den oben beschriebenen einfacheren Zinnäthylverbindungen etwas ausführlicher zu erörtern.

Die Glieder der oben mitgetheilten (§. 782) Normalreihe der Zinnäthylverbindungen können entweder betrachtet werden als Zinnchlorid, dessen Chlor durch Aethyl ersetzt ist, oder auch als Stannteträthyl, dessen Aethyl durch Chlor oder Jod vertreten ist. Die isolirten Radicale dieser Normalreihe besitzen als freie Molecüle eine verdoppelte Formel; nämlich:

Stanndiäthyl.	Stanntriäthyl.
$\left.\begin{array}{l} Sn(\Theta_2H_5)_2 \\ Sn(\Theta_2H_5)_2 \end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{l} Sn(\Theta_2H_5)_3 \\ Sn(\Theta_2H_5)_3 \end{array}\right\}$

Wenn man nun annimmt, dass in jedem dieser Radicale wieder Aethyl durch Chlor oder Jod ersetzt werden kann (gerade so wie dies bei dem Stannteträthyl der Fall ist), so erhält man die folgenden Formeln:

aus Stanndiäthyl.

I. $\left.\begin{array}{l} Sn(\Theta_2H_5)J \\ Sn(\Theta_2H_5)_2 \end{array}\right\} = Sn_2(\Theta_2H_5)_3J$

II. $\left.\begin{array}{l} Sn(\Theta_2H_5)J \\ Sn(\Theta_2H_5)J \end{array}\right\} = Sn_2(\Theta_2H_5)_2J_2$

aus Stanntriäthyl.

III. $\left.\begin{array}{l} Sn(\Theta_2H_5)_2J \\ Sn(\Theta_2H_5)_3 \end{array}\right\} = Sn_2(\Theta_2H_5)_5J$

IV. $\left.\begin{array}{l} Sn(\Theta_2H_5)_2J \\ Sn(\Theta_2H_5)_2J \end{array}\right\} = Sn_2(\Theta_2H_5)_4J_2$

Von diesen Formeln ist nun: I. Löwig's Acetstannäthyljodid; III. Löwig's Aethstannäthyljodid und IV. Löwig's Methylenstannäthyljodid. Das Acetstannäthyljodid steht demnach zum isolirten Stanndiäthyl genau in derselben Beziehung, wie das Stanntriäthyljodid zum Stannteträthyl; das Methylenstannäthyljodid und das Aethstannäthyljodid verhalten sich zum isolirten Stanntriäthyl genau wie das Stanndiäthyljodid und das Stanntriäthyljodid zum Stannteträthyl.

Wenn man ferner in dem isolirten Radical Aethstannäthyl zwei Aethyl durch Jod ersetzt, so erhält man die Formel von Löwig's Elaylstannäthyljodid:

Aethstannäthyl.	Elaylstannäthyljodid.
$\left.\begin{array}{l} Sn_2(\Theta_2H_5)_5 \\ Sn_2(\Theta_2H_5)_5 \end{array}\right\}$	$\left.\begin{array}{l} Sn_2(\Theta_2H_5)_4J \\ Sn_2(\Theta_2H_5)_4J \end{array}\right\} = Sn_4(\Theta_2H_5)_8J_2$

Das Elaylstannäthyljodid steht demnach zum Aethstannäthyl in derselben Beziehung wie das Stanndiäthyljodid zum Stannteträthyl.

Man hat demnach die folgenden Reihen von Verbindungen, in denen jedes niederere Glied sich von dem höheren durch Vertretung des Aethyls durch Jod herleitet:

Stannteträthyl.	Stanntriäthyl.	Stanndiäthyl.	Aethstannäthyl.
$Sn(\Theta_2H_5)_4$	$Sn_2(\Theta_2H_5)_6$	$Sn_2(\Theta_2H_6)_4$	$Sn_4(\Theta_2H_5)_{10}$
Stanntriäthyljodid.	Aethstannäthyljodid.	Acetstannäthyljodid.	
$Sn(\Theta_2H_5)_3J$	$Sn_2(\Theta_2H_5)_5J$	$Sn_2(\Theta_2H_5)_3J$	—
Stanndiäthyljodid.	Methylenstannäthyljodid.		Elaylstannäthyljodid.
$Sn(\Theta_2H_5)_2J_2$	$Sn_2(\Theta_2H_5)_4J_2$	—	$Sn_4(\Theta_2H_5)_8J_2$

Diese complicirter zusammengesetzten Zinnäthylverbindungen können nun entweder durch Einwirkung von Jod auf das als Anfangsglied der Reihe dienende Radical erhalten werden, z. B. das Methylenstannäthyljodid und vielleicht auch das Aethstannäthyljodid durch Einwirkung von Jod auf Stanntriäthyl. Sie können ferner gebildet werden durch Vereinigung von Jodäthyl mit den isolirten einfacheren Radicalen. Z. B.:

Standiäthyl: $\left.\begin{matrix} Sn(\Theta_2H_5)_2 \\ Sn(\Theta_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} + \Theta_2H_5J = Sn_2(\Theta_2H_5)_5J$ Aethstannäthyljodid.

Ebenso würde das bis jetzt nicht bekannte Stannmonäthyl: $\left.\begin{matrix} Sn(\Theta_2H_5) \\ Sn(\Theta_2H_5) \end{matrix}\right\}$ mit 1 Θ_2H_5J das Acetstannäthyljodid, mit 2 Θ_2H_5J das Methylenstannäthyljodid geben.

Da umgekehrt die von Löwig dargestellten Radicale, sich wahrscheinlich bei Einwirkung von Jodäthyl zu den Jodiden einfacherer Radicale umsetzen, z. B.:

Aethstannäthyl $[Sn_2(\Theta_2H_5)_5]_2 + 2\ \Theta_2H_5J = 2\ Sn(\Theta_2H_5)_3J + [Sn(\Theta_2H_5)_3]_2$

Elaylstannäthyl $[Sn_2(\Theta_2H_5)_4]_2 + 4\ \Theta_2H_5J = 4\ Sn(\Theta_2H_5)_3J$

so ist es einleuchtend, dass es wesentlich von den Bedingungen, in welchen die Operation ausgeführt wird, abhängen muss, ob diese complicirteren Verbindungen erhalten werden oder nicht und es erklärt sich so einigermassen, warum bei neueren Versuchen, wo man meist in zugeschmolzenen Röhren arbeitete und wo mithin das Product der Einwirkung eines Ueberschusses von Jodäthyl ausgesetzt war, diese Verbindungen nicht gebildet wurden, während sie bei Löwig's Versuchen entstanden, weil das überschüssige Jodäthyl während der Reaction abdestillirte.

Schliesslich muss noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass diese Verbindungen, wenn man nämlich annimmt, dass das Aethyl eine dem Wasserstoff ähnliche Rolle spielt, in ihrer Zusammensetzung eine gewisse Analogie zeigen mit einigen Kohlenwasserstoffverbindungen; eine Analogie, die Löwig schon zur Wahl der von ihm benutzten Namen veranlasste und die an Interesse gewonnen hat, seitdem der Kohlenstoff und das Zinn als vieratomige Elemente erkannt worden sind.

Bleiäthylverbindungen.

789. Durch Einwirkung von Jodäthyl auf eine Legirung von Blei und Natrium sind von **Löwig** *) bleihaltige Aethylverbindungen dargestellt worden, von welchen namentlich die einem Jodid von der Formel: $Pb_2(\Theta_2H_5)_3J$ entsprechend zusammengesetzten näher untersucht und als Methplumbäthylverbindungen beschrieben wurden. Gleichzeitig hatten **Cahours** und **Riche** beobachtet, dass Jodäthyl von Blei nicht angegriffen wird. Diese Beobachtung fand **Buckton** **) später bestätigt, aber es zeigte sich, dass durch Einwirkung von Zinnäthyl auf Chlorblei verschiedene bleihaltige Verbindungen erhalten werden können.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXVIII. 318.

**) ibid. CIX.

Destillirt man die bei Einwirkung von Chlorblei auf Zinkäthyl unter Ausscheidung von metallischem Blei entstehende Flüssigkeit, so wird eine bei 198° — 202° siedende, fast geruchlose, brennbare Flüssigkeit erhalten; das Bleiteträthyl: $Pb_2(\Theta_2H_5)_4$. Lässt man Salzsäuregas auf diese Verbindung einwirken, so entweicht Aethylchlorid und es entsteht in langen Nadeln krystallisirendes Bleitriäthylchlorid: $Pb_2(\Theta_2H_5)_3Cl$. Aus diesem kann mit Kali oder Silberoxyd das Bleitriäthyloxyd erhalten werden, aus welchem bei Einwirkung von Säuren Salze entstehen, von denen das schwefelsaure in Nadeln krystallisirt, die auch bei Zusatz von Schwefelsäure zu einer heissen Lösung des Chlorids gefällt werden. Nach diesen Thatsachen scheint das Blei, wie das Zinn, vieratomig zu sein. (Pb_2 = 1 Atom = $\overset{IV}{Pb}$ = 207).

Die bis jetzt bekannten Bleiäthyle sind dann die folgenden:

Bleiteträthyl	$\overset{IV}{Pb}(\Theta_2H_5)_4$
Bleitriäthylchlorid	$\overset{IV}{Pb}(\Theta_2H_5)_3Cl$.

Aluminiumäthyl. Durch Erhitzen von Jodäthyl mit Aluminium 790.
hat Cahours *) eine bei 340° — 350° siedende und an der Luft rauchende Flüssigkeit erhalten, deren Zusammensetzung der Formel: $Al_4(\Theta_2H_5)_3J_3$ entspricht. Dieses Jodid zersetzt das Wasser explosionsartig unter Bildung von Thonerde, Jodwasserstoff und Aethylwasserstoff; es entzündet sich in einer Atmosphäre von Chlor oder Sauerstoff. Von Zinkäthyl wird das Jodid lebhaft angegriffen, es entsteht Jodaluminium und eine sehr entzündliche Flüssigkeit, welche vermuthlich Aluminiumäthyl ist. Diese Verbindung wurde nicht rein erhalten; nach der Zusammensetzung des Jodids und nach der Dampfdichte des Chloraluminiums scheint ihr die Molecularformel: $Al_4(\Theta_2H_5)_6$ zuzukommen.

Das Beryllium wirkt ähnlich wie Aluminium und scheint entsprechende Producte zu erzeugen.

Wolframverbindungen der Alkoholradicale. Wolfram 791.
wird selbst bei langem Erhitzen mit Jodäthyl auf 240° kaum angegriffen. Jodmethyl wirkt kräftiger; man erhält eine zähe bei sehr hoher Temperatur siedende Flüssigkeit, aus welcher Aether eine in farblosen Tafeln krystallisirendes und bei 110° schmelzendes Jodid auszieht: $W(\Theta H_3)_3J$. Aus diesem erhält man durch Silberoxyd das Wolframmethyloxyd: $W_2(\Theta H_3)_6\Theta$ als weisses Pulver. Dieses gibt mit Säuren unkrystallisirbare Salze, aus deren Lösung durch Alkalien das Oxyd wieder gefällt wird. (Riche) **).

*) Ann. Chem. Pharm. CXIV. 242.

**) Vgl. Jahresb. 1856. S. 373.

Zweite Gruppe.

Verbindungen der einatomigen Oxykohlenwasserstoffradicale: $\Theta_nH_{2n-1}\Theta$.

[Gruppe der fetten Säuren und ihrer Abkömmlinge.]

792. An die einatomigen Alkohole schliesst sich zunächst, durch zahlreiche verwandtschaftliche Bande verknüpft, eine Reihe einbasischer Säuren an, die s. g. fetten Säuren. In ihrer Zusammensetzung weichen diese von jenen nur dadurch ab, dass sie 2 Atome Wasserstoff weniger und dafür 1 Atom Sauerstoff mehr enthalten:

Man hat also zwei parallel laufende Reihen:

	Alkohole.	Säuren.	
Methylalkohol	$\Theta H_4 \Theta$	$\Theta H_2 \Theta_2$	Ameisensäure.
Aethylalkohol	$\Theta_2H_6 \Theta$	$\Theta_2H_4 \Theta_2$	Essigsäure.
Propylalkohol	$\Theta_3H_8 \Theta$	$\Theta_3H_6 \Theta_2$	Propionsäure.
Butylalkohol	$\Theta_4H_{10}\Theta$	$\Theta_4H_8 \Theta_2$	Buttersäure.
Amylalkohol	$\Theta_5H_{12}\Theta$	$\Theta_5H_{10}\Theta_2$	Baldriansäure.
	etc..	etc.	

Jeder Alkohol ist fähig durch Oxydation in die entsprechende Säure, das heisst in diejenige Säure, die gleichviel Kohlenstoffatome enthält, überzugehen. Jeder Alkohol kann ausserdem auf indirectem Weg in die nächst-kohlenstoffreichere Säure übergeführt werden. Umgekehrt liefern die Säuren, bei geeigneten Reactionen, Spaltungsproducte, die auch aus den nächst-niederen, d. h. um 1 Atom Kohlenstoff ärmeren Alkoholen erhalten werden können.

793. Aehnlich wie das Verhalten der einatomigen Alkohole und ihrer wichtigsten Abkömmlinge in einfacher und klarer Weise durch typische Formeln ausgedrückt werden kann, in welchen Atomgruppen von der Form: Θ_nH_{2n+1} als Radicale angenommen werden, so können viele Eigenschaften und Metamorphosen der fetten Säuren und ihrer nächsten Abkömmlinge, durch typische Formeln dargestellt werden, in welchen Atomgruppen von der Form: $\Theta_nH_{2n-1}\Theta$ als Radicale angenommen sind.

Die den einfachsten Typen zugehörigen Verbindungen solcher Radicale sind:

	Wasserstofftyp.		Wassertyp.		Ammoniak-typ.
	Hydrür.	Chlorid.	Hydrat.	Anhydrid.	Amid.
Allgemein.	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\acute{H}_{2n-1}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\Theta_n\acute{H}_{2n-1}\Theta . Cl$	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\acute{H}_{2n-1}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\acute{H}_{2n-1}\Theta\\\Theta_nH_{2n-1}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_n\acute{H}_{2n-1}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$
als Beispiel.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd.	$\Theta_2H_3\Theta . Cl$ Acetylchlorid.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure-anhydrid.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid.

Solche Formeln sind, ähnlich wie dies früher (§. 616.) für die Alkohole entwickelt wurde, ein einfacher Ausdruck für eine grosse Anzahl von Thatsachen; z. B. für die folgenden: 794.

1) Der vom Typus noch vorhandene Wasserstoff ist stets durch andere Radicale vertretbar.

Der typische Wasserstoff des Hydrats kann z. B. durch Metalle, durch die Radicale der Alkohole oder auch durch die Radicale der Säuren ersetzt werden. Man hat so:

Säure.	Salze.	Aether.	Anhydrid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$
Essigsäure.	Essigsäure-Kali.	Essigsäure-Aethyläther.	Essigsäure-anhydrid.

In derselben Weise ist der typische Wasserstoff der Hydrüre vertretbar. Man hat:

Aldehyd.	Aceton.	Chlorid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\Cl\end{matrix}\right\}$

2) Der typische Sauerstoff der dem Wassertyp zugehörigen Verbindungen kann durch Schwefel ersetzt werden, ohne dass die Atomgruppe in mehrere Molecüle zerfällt und ohne dass die Vertretbarkeit des typischen Wasserstoffatoms verloren geht. Z. B.:

Essigsäure.	Thiacetsäure.	Thiacetsäure-Kali.	Thiacetsäure-Aether.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S$

Der typische Sauerstoff kann durch Chlor ersetzt werden; dann zerfällt aber, gerade wie bei den Alkoholen (vgl. §. 618.) das Molecül in zwei verschiedene Molecüle. Z. B.:

Essigsäure.	gibt:		Acetylchlorid.		Salzsäure.
$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\\} O$	$\dfrac{C_2H_3O.Cl}{H.Cl}$	$=$	$C_2H_3O.Cl$	$+$	$HCl.$

3) Die als Radicale angenommenen Atomgruppen können durch wechselseitigen Austausch in andere Verbindungen übertragen werden. Z. B.:

Acetylchlorid. Essigsäure.

$$Cl.C_2H_3O \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\\} O \quad = \quad HCl \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\\} O$$

Essigsäureäthyläther. Acetamid. Alkohol.

$$N\left\\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_5 \end{matrix}\right\\} O \quad = \quad N\left\\{\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\\} O$$

Acetylchlorid. Essigsäure-Kali. Essigsäureanhydrid.

$$Cl.C_2H_3O \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ K \end{matrix}\right\\} O \quad = \quad KCl \quad + \quad \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ C_2H_3O \end{matrix}\right\\} O$$

4) Die Formeln zeigen ferner, dass durch Vertretung des Wasserstoffs in der als Radical angenommenen Atomgruppe durch andere Elemente (Chlor, Brom etc.) Substitutionsproducte erhalten werden können, die mit der Muttersubstanz eine gewisse Anzahl von Eigenschaften gemein haben. Z. B.:

Essigsäure.	Monochloressigsäure.	Dichloressigsäure.	Trichloressigsäure.
$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2H_2ClO \\ H \end{matrix}\right\\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2HCl_2O \\ H \end{matrix}\right\\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2Cl_3O \\ H \end{matrix}\right\\} O$

5) Die Formeln drücken endlich in einfacher Weise die Beziehungen der fetten Säuren zu den Alkoholen von gleichviel Kohlenstoffatomen aus, indem sie die Säuren gewissermassen als Sauerstoffsubstitutionsproducte der Alkohole darstellen:

Aethylalkohol.	Essigsäure.
$\left.\begin{matrix} C_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\\} O$

795. Die eben für die Säuren und ihre nächsten Abkömmlinge gebrauchten Formeln, in welchen Radicale von der Form $C_nH_{2n-1}O$ ange-

nommen sind, drücken indess weit weniger vollständig das Gesammtverhalten der in Rede stehenden Verbindungen aus, als es die entsprechenden Formeln der Alkohole thun.

Die fetten Säuren zerfallen nämlich, wie mehrfach erwähnt (vgl. §. 609), bei manchen Reactionen in der Weise, dass eine Verbindung eines um 1 Atom Kohlenstoff ärmeren Alkoholradicals entsteht; und sie können umgekehrt aus Verbindungen dieser um 1 At. Θ ärmeren Alkoholradicale gebildet werden.

So gibt z. B. Essigsäure bei elektrolytischer Zersetzung ihres Kalisalzes das Methyl, Baldriansäure gibt Butyl:

Essigs. Kali. — Methyl. — Kohlensäure. — Kohlens. Kali.

$$2\ \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\} + \Theta\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\Theta\Theta\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2$$

Baldrians. Kali. — Butyl.

$$2\ \left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_4H_9\\ \Theta_4H_9\end{matrix}\right\} + \Theta\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\Theta\Theta\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2$$

Durch ähnliche Zersetzung entsteht beim Erhitzen eines essigsauren Salzes mit einem Alkali Methylwasserstoff:

Essigsäure-Kali. — Methylwasserstoff. — Kohlens. Kali.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ H\end{matrix}\right\} + \left.\begin{matrix}\Theta\Theta\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

In gewisser Beziehung das Umgekehrte dieser Reactionen findet statt wenn Kohlensäure sich mit Natriummethyl zu essigsaurem Natron vereinigt:

Natriummethyl. — Kohlensäure. — Essigs. Natron.

$$Na.\Theta H_3 + \Theta\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta$$

Oder auch, wenn durch Einwirkung von Kohlenoxyd auf Kaliumalkoholat propionsaures Kali entsteht:

Kohlenoxyd. — Kaliumalkoholat. — Propions. Kali.

$$\Theta\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta$$

Die letztere Reaction ist völlig analog der Bildung von ameisensaurem Kali aus Kohlenoxyd und Kalihydrat:

Kohlenoxyd. — Kalihydrat. — Ameisens. Kali.

$$\Theta\Theta + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta$$

796. Will man diesen Bildungs- und Zersetzungsweisen in den Formeln Rechnung tragen, so muss man die Radicale: $\Theta_nH_{2n-1}\Theta$ weiter auflösen und als aus den Gruppen $\Theta_{n-1}H_{2n-1}$ und $\overset{''}{\Theta\Theta}$ *) bestehend betrachten; das heisst als zusammengesetzt aus dem um 1 At. Kohlenstoff ärmeren Alkoholradical und dem Radical der Kohlensäure. Man erhält dann die Formeln (vgl. §§. 260. 609.):

$$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}(\Theta_{n-1}H_{2n-1}).\Theta\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{oder:} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta_{n-1}\overset{\prime}{H}_{2n-1}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}\\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix} \qquad \text{Typus.}\ \begin{matrix}H\\ \{H\\ \left.\begin{matrix}\{H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

Z. B.:

Ameisensäure.	Essigsäure.	Propionsäure.
$\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}$ $\left.H\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}$ $\left.H\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}$ $\left.H\right\}\Theta$

Solche Formeln erinnern stets daran, dass die fetten Säuren in Verbindungen der nächst kohlenstoffärmeren Alkoholradicale und in Kohlensäure zerfallen können und dass sie umgekehrt durch Vereinigung von Kohlenoxyd oder Kohlensäure mit einer Verbindung eines Alkoholradicals entstehen können. Sie drücken im Uebrigen Alles das aus, was die einfacheren Formeln: $\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ auch ausdrücken, nur in etwas weniger einfacher Form.

797. Bei einer dritten Gruppe von Metamorphosen gehen die fetten Säuren in Verbindungen über, in welchen, bei typischer Betrachtung, Radicale angenommen werden müssen, die 1 At. H weniger enthalten als die Radicale: $\Theta_nH_{2n-1}\Theta$ der fetten Säuren.

So gibt z. B. Essigsäure mit Chlor die Chloressigsäure, aus welcher dann Glycolsäure erhalten werden kann:

Essigsäure.	Monochloressigsäure.	Glycolsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H_3}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H_2}Cl\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.H\right\}\Theta$

Die Chloressigsäure wird dabei als Substitutionsproduct der Essigsäure gebildet, sie zerfällt aber als sei sie das Oxychlorid der Glycolsäure.

	nach Bildung.	nach Zersetzung.
Chloressigsäure:	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H_2}Cl\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\left\{\begin{matrix}Cl\\ H\}\Theta\end{matrix}\right.$

*) $\overset{''}{\Theta\Theta}$ = Kohlenoxyd = Radical der Kohlensäure: $\overset{''}{\Theta\Theta}.\Theta$.

Ganz entsprechende Metamorphosen können auch in umgekehrtem Sinn ausgeführt werden. Aus der Glycolsäure kann wieder Essigsäure und auf dieselbe Weise aus der Milchsäure Propionsäure dargestellt werden. Die Milchsäure gibt nämlich bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid ein flüchtiges Chlorid *), welches bei Einwirkung von Wasser Monochlorpropionsäure erzeugt, die durch Zink in gewöhnliche Propionsäure überführt werden kann.

Nach ihrer Bildung aus Milchsäure können das flüchtige Chlorid und die Chlorpropionsäure ausgedrückt werden durch die Formeln:

Milchsäure.	Chlorid.	Chlorpropionsäure.
$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta . Cl_2$	$\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}Cl\\ \}\Theta\end{matrix}$

Dieselben Körper können andererseits um ihre Beziehungen zur Propionsäure auszudrücken dargestellt werden durch die Formeln:

Chlorpropionylchlorid.	Chlorpropionsäure.	Propionsäure.
$\Theta_3\overset{\prime}{H_4Cl}\Theta . Cl$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime}{H_4Cl}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime}{H_5}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Wollte man die fetten Säuren durch Formeln darstellen, welche an diese genetischen Beziehungen zu den zweiatomigen Säuren (Glycolsäure, Milchsäure etc.) erinnern, so müsste man 1 At. H vom Radical: $\overset{\prime}{\Theta_nH_{2n-1}\Theta}$ loslösen. Man hätte so die Formeln: 798.

Allgemein.	Essigsäure.	Propionsäure.
$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_n\overset{''}{H}_{2n-2}\Theta\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\end{matrix}\right\}\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$

Da ferner die **Dichloressigsäure**, nach Versuchen von **Perkin** und **Duppa**, in **Glyoxylsäure** umgewandelt werden kann und da diese der Glycerinsäure homologe Säure durch die typische Formel:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'''}{H}\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

ausgedrückt werden muss, so könnte die Essigsäure durch eine dasselbe Radical enthaltende Formel dargestellt werden. Man hätte:

Glyoxylsäure.	Dichloressigsäure.	Essigsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'''}{H}\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\begin{matrix}\Theta_2\overset{'''}{H}\Theta\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}Cl_2\\ \}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta_2\overset{'''}{H}\Theta\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}H_2\\ \}\Theta\end{matrix}$

*) Welches indess nicht rein dargestellt worden ist.

799. Bei noch andern Metamorphosen endlich entstehen aus den fetten Säuren Substanzen, die noch sämmtlichen Kohlenstoff enthalten, während aller Sauerstoff ausgetreten ist. Die Ammoniaksalze der fetten Säuren gehen nämlich durch Verlust von Wasser zunächst in Amide über; aus diesen oder auch aus den Ammoniaksalzen selbst kann dann durch wasserfreie Phosphorsäure aller Sauerstoff in Form von Wasser eliminirt werden, indem ein s. g. Nitril gebildet wird, welches durch Aufnahme von Wasser wieder rückwärts in das Ammoniaksalz der fetten Säure übergeht.

Man hat z. B.:

	Essigs. Ammoniak.	Acetamid.	Acetonitril.
	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\ \Theta \\ N\ H_2H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ N\ H_2\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3 \\ N\end{matrix}\right\}$
oder:	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H_3}\Theta \\ NH_4\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime}{H_3}\Theta \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N$	$\Theta_2\overset{\prime\prime\prime}{H_3}.N$

Da die **Nitrile** als Verbindungen dreiatomiger Radicale betrachtet werden, so könnten die fetten Säuren, um an diese Beziehung zu den Nitrilen zu erinnern, durch Formeln dargestellt werden, die dieselben dreiatomigen Radicale enthalten. Man hätte z. B. (vgl. §. 246):

Essigsäure.	Typus.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2H_3} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$

Die Bildung der Ameisensäure aus Chloroform: $\Theta H.Cl_3$ könnte dazu führen, die Ameisensäure durch die entsprechende Formel darzustellen:

Ameisensäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta H} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

800. Da die **Nitrile** identisch sind mit den Cyaniden der Alkoholradicale und da sie durch Aufnahme von Wasser in das Ammoniaksalz einer fetten Säure übergehen, oder durch Einwirkung von Kalihydrat unter Freiwerden von Ammoniak das Kalisalz einer fetten Säure liefern, so ist die Möglichkeit gegeben, aus jedem Alkohol die um 1 Atom Kohlenstoff reichere fette Säure darzustellen, vgl. §§. 609.

Wollte man in den Formeln der fetten Säuren der Bildung dieser Körper aus den Nitrilen und gleichzeitig der Entstehung dieser als Cyanide der Alkoholradicale Rechnung tragen, so müsste man den Kohlenstoff des Cyans von dem Kohlenstoff des Alkoholradicals getrennt schreiben und man käme so etwa zu den Formeln:

Allgemein.	Essigsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta.\Theta_{n-1}H_{2n-1} \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta.\Theta H_3 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Es ist vielleicht nicht ohne Interesse, gelegentlich der fetten Säu- 801.
ren, dieser in Bezug auf Metamorphosen am besten studirten Körpergruppe, und am Beispiel der Essigsäure, der am genauesten erforschten Säure dieser Gruppe, einige Betrachtungen über den Sinn der rationellen Formeln beizufügen.

In den vorhergehenden Paragraphen wurde gezeigt, dass die Metamorphosen, d. h. die Bildungs- und Zersetzungsweisen der fetten Säuren, in verschiedene Gruppen abgetheilt werden können, in der Weise, dass die derselben Gruppe zugehörigen Metamorphosen gewisse gemeinschaftliche Charaktere zeigen. Da nun die rationellen Formeln nichts Anderes sind als ein schematischer Ausdruck der Metamorphosen, so ist es einleuchtend, dass aus jeder Gruppe von Metamorphosen eine rationelle Formel abgeleitet werden kann, die alle der betreffenden Gruppe zugehörigen Bildungs- und Zersetzungsweisen in einfacher Weise ausdrückt. Die den verschiedenen Gruppen zugehörigen Metamorphosen führen natürlich zu verschiedenen rationellen Formeln. Wollte man von einer rationellen Formel beanspruchen, dass sie alle Metamorphosen gleichzeitig ausdrückt, so müsste man eine Formel aufsuchen, welche alle einzelnen, aus den verschiedenen Gruppen von Metamorphosen sich herleitenden Formeln zu einem Ausdruck zusammenfasst.

Für die Essigsäure ergibt sich z. B. aus der Thatsache, dass bei Bildung der Salze 1 Atom H durch Metalle vertreten wird, die Formel: $\text{Ͼ}_2\text{H}_3\Theta_2.\text{H}$. Nimmt man dazu die Metamorphosen der Essigsäure bei Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphorsulfid und weiter alle die §. 794 erwähnten Reactionen, so erhält man die Formel: $\text{Ͼ}_2\text{H}_3\Theta.\Theta.\text{H}$, die man gewöhnlich: $\left.\begin{matrix}\text{Ͼ}_2\text{H}_3\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ schreibt. Diejenigen Metamorphosen der Essigsäure, bei welchen das Essigsäuremolecül in eine der **Methylgruppe** und eine der **Kohlensäuregruppe** zugehörige Verbindung zerfällt, oder durch Aneinanderlagerung dieser gebildet wird, führen zu der Formel: $\text{ϾH}_3.\text{Ͼ}\Theta.\Theta.\text{H}$, oder: $\left.\begin{matrix}\text{ϾH}_3.\text{Ͼ}\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$, oder bei typischer Schreibweise: $\begin{matrix}\text{ϾH}_3\\ \overset{''}{\text{Ͼ}\Theta}\\ \text{H}\end{matrix}\Big\}$. Der Uebergang der Essigsäure in **Glycolsäure** und die Rückbildung der Essigsäure aus Glycolsäure führen zu der Formel: $\left.\begin{matrix}\text{Ͼ}_2\text{H}_2\Theta.\text{H}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$ oder $\begin{matrix}\text{H}\\ \text{Ͼ}_2\overset{''}{\text{H}}_2\Theta\\ \text{H}\end{matrix}\Big\}\Theta$; und wenn man gleichzeitig den vorher erwähnten Reactionen Rechnung tragen will, so hat man:

$$\left.\begin{matrix}\text{H}\\ \overset{''}{\text{ϾH}_2}\\ \overset{''}{\text{Ͼ}\Theta}\\ \text{H}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Soll dabei noch die Beziehung der Essigsäure zur **G l y o x y l s ä u r e** berücksichtigt werden, so muss noch ein Atom Wasserstoff losgelöst werden. Man hat dann:

$$\left.\begin{array}{l}\overset{''}{\text{Ɵ}}\mathrm{H}\\ \overset{''}{\text{Ɵ}}\Theta\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \Theta\end{array}$$

Der genetischen Beziehung der Essigsäure zum **A c e t o n i t r i l** nach erhält die Essigsäure die Formel: $\left.\begin{array}{l}\overset{'''}{\text{Ɵ}_2\mathrm{H}_3}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta_2$; und wenn gleichzeitig die Bildung des Acetonitril als **M e t h y l c y a n i d** Berücksichtigung finden soll, so wird dieselbe: $\left.\begin{array}{l}\text{Ɵ}.\text{Ɵ}\mathrm{H}_3\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta_2$.

Man sieht nun leicht, dass eine **u m f a s s e n d e r a t i o n e l l e F o r m e l** der Essigsäure, d. h. eine Formel, die alle Metamorphosen gleichzeitig ausdrückt, alle aus den verschiedenen Gruppen von Metamorphosen abgeleiteten und für diese berechtigten rationellen Formeln vereinigen und mithin alle einzelnen im Essigsäuremolecül enthaltenen Atome getrennt schreiben müsste. Man hätte etwa die Formel:

$$\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\text{Ɵ}\right\}\Theta\\ \left.\mathrm{H}\right\}\Theta\end{array}\qquad\qquad \begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{HH}\\ \mathrm{HH}\\ \mathrm{HH}\\ \mathrm{HH}\end{array}\right\}\\ \left\{\begin{array}{l}\left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\\ \left.\begin{array}{l}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{array}\right\}\Theta\end{array}\right.\end{array}$$

die mun von dem Typus: $4\,\mathrm{H}_2 + 2\,\mathrm{H}_2\Theta$ oder $8\,\mathrm{H}_2$ ableiten könnte.

Eine solche Formel drückt, weil sie aus allen bekannten Metamorphosen der Essigsäure hergeleitet ist, alle Metamorphosen aus; aber sie bietet gerade desshalb auch nicht mehr die Vortheile dar, die man durch den Gebrauch rationeller Formeln erlangen will; sie erinnert nicht mehr weder an die eine noch an die andere Gruppe von Metamorphosen.

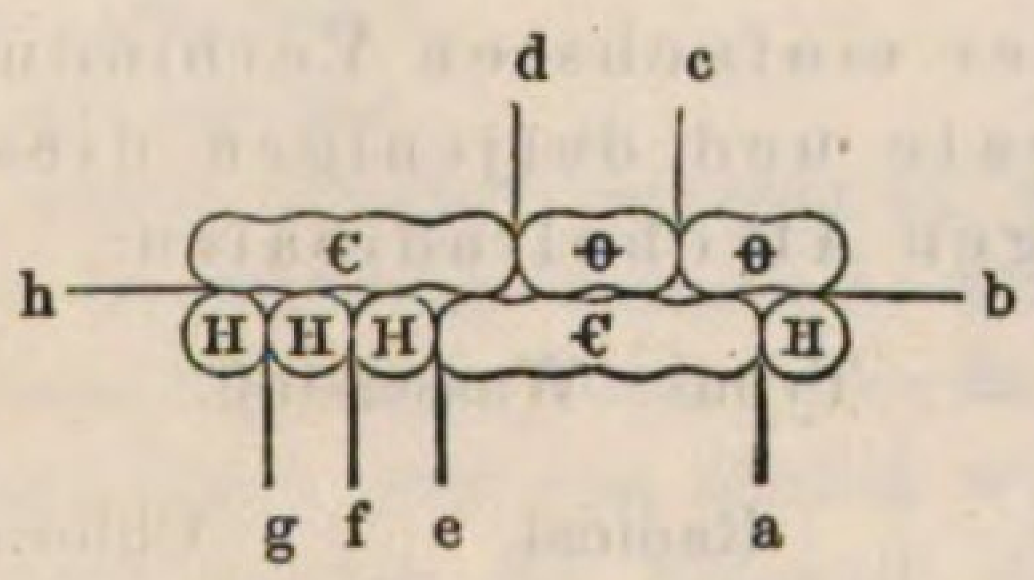
Eine umfassende rationelle Formel eines Körpers, von welchem sehr zahlreiche Metamorphosen bekannt sind, muss also jedenfalls alle einzelnen Atome getrennt schreiben, aber sie muss die Atome ausserdem noch so gruppiren, dass die bei den einzelnen Metamorphosen vereinigt bleibenden Atome auch in der Formel benachbart gestellt sind und ferner so, dass die relative Stellung der Atome in der Formel eine gewisse Rechenschaft gibt von den hauptsächlichsten Eigenschaften der Verbindung.

Für verhältnissmässig einfach-zusammengesetzte Körper ist dies erreichbar *) und die eben mitgetheilte Formel der Essigsäure (die, wie

*) Für complicirt zusammengesetzte Körper ist voraussichtlich eine ganz umfassende rationelle Formel nicht möglich, einmal weil die im Molecül

man leicht sieht, Nichts anderes ist als ein geschriebener Ausdruck für die mehrfach gebrauchte graphische Darstellung vgl. §. 275.) leistet Alles, was eine chemische Formel leisten kann. Die folgende Charakteristik der Essigsäure zeigt in der That, dass alle Eigenschaften dieses Körpers in der obigen Formel (und in der mit ihr identischen graphischen Darstellung) ausgedrückt sind. — Die Essigsäure enthält 2 At. Ɵ, 4 At. H und 2 At. Θ im Molecül. Von den 4 Wasserstoffatomen wird das eine bei gewissen Reactionen vorzugsweise hinweggenommen, vielleicht weil es mit der Kohlenstoffgruppe nur in indirecter Verbindung steht; es wird dabei besonders leicht durch Metalle oder metallähnliche Radicale vertreten, vielleicht veranlasst durch seine relative Stellung zu den beiden Sauerstoffatomen. Die drei anderen Wasserstoffatome sind durch Chlor etc. substituirbar, sie zeigen eine völlig verschiedene Function, vielleicht weil sie direct vom Kohlenstoff gebunden sind. Von den beiden Sauerstoffatomen wird bei vielen Reactionen nur das eine weggenommen, vielleicht weil es nur zur Hälfte von den Kohlenstoffatomen gebunden ist. Dabei bleibt häufig die Gruppe: $Ɵ_2H_3Θ$ unzersetzt, vielleicht weil alle Atome in directer Verbindung mit dem Kohlenstoff sind. Diese Gruppe zerfällt indess bei anderen Reactionen und zwar so, dass die beiden Kohlenstoffatome sich trennen, indem das eine mit dem anliegenden Sauerstoff als Kohlenoxyd weggeht oder Kohlensäure erzeugt, während das andere mit den drei anliegenden Wasserstoffatomen eine Methylverbindung bildet u. s. w. —

Die folgende schematische Darstellung ist noch geeigneter diese Verhältnisse hervortreten zu lassen. Sie zeigt, dass ein durch Aneinanderlagerung verschiedener Atome gebildetes Molecül bei verschiedenen Metamorphosen bald da, bald dort spaltbar sein kann und dass so Atomgruppen, die bei gewissen Reactionen unzersetzt bleiben und als Radicale betrachtet werden, weiter zerfallen und so als aus verschiedenen Atomgruppen oder Radicalen zusammengesetzt erscheinen.



Bei der Bildung der Salze und der Aether erfolgt Spaltung nach a b; bei Bildung der Thiacetsäure nach b c. Bei Einwirkung der Chloride des Phosphors löst sich

räumlich gestellten Atome auf der Ebene des Papiers nicht so neben einander gruppirt werden können, dass die bei verschiedenen Metamorphosen vereinigt bleibenden Atome in einer und derselben Formel benachbart gestellt sind. In vielen Fällen aber auch desshalb nicht, weil während der Zersetzung Atome zusammentreten können, die in dem bestehenden Molecül nicht einmal benachbart gestellt sind.

der Wasserstoff und Sauerstoff ab, nach a c. Bei der Bildung des Acetonitrils wird auch das zweite Sauerstoffatom entzogen, a d. Bei gewissen Reactionen erscheint also die Gruppe a c h als Radical, bei andern die Gruppe a d h; die erste ist einatomig, die zweite dreiatomig. Bei denjenigen Metamorphosen, bei welchen eine Methylverbindung entsteht, spaltet sich das Molecül nach e d; die Gruppe a c d e ist das Radical der Kohlensäure, die Gruppe e d h Methyl. Bei Einwirkung von Chlor oder Brom wird h g entzogen; die Gruppe a c g h ist dann ein zweiatomiges Radical, das Radical der Glycolsäure.

Es ist einleuchtend, dass selbst für die Essigsäure (und mehr noch für complicirter zusammengesetzte Körper) eine völlig umfassende rationelle Formel (selbst wenn sie bei dem jetzigen Stand der Wissenschaft gegeben werden kann) für den gewöhnlichen Gebrauch nicht geeignet ist, dass vielmehr, nach irgend Zweckmässigkeitsgründen, eine von den aus einer gewissen Gruppe von Metamorphosen abgeleitete rationelle Formel ausgewählt werden muss.

Da nun die Formel: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ gerade die am besten studirten Metamorphosen und desshalb gleichzeitig die Beziehungen zu einer grossen Anzahl gut untersuchter Körper ausdrückt, so wird im Nachfolgenden diese Formel vorzugsweise gebraucht und nur dann eine weiter-auflösende rationelle Formel benutzt werden, wenn es sich um Erklärung gewisser Metamorphosen oder um Hervorheben gewisser Analogieen handelt.

Schliesslich mag noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass im Verlauf der Entwicklung der Wissenschaft jede der oben erwähnten Gruppen von Metamorphosen als besonders massgebend angesehen und dass so rationelle Formeln gebraucht oder wenigstens vorgeschlagen wurden, die bald den einen, bald den andern der oben erwähnten Gesichtspunkte besonders hervortreten liessen. Ein einfacher Blick auf die Seite 58 zusammengestellten Formeln der Essigsäure wird dies zeigen.

802. **Uebersicht der einfachsten Verbindungen der einatomigen Säureradicale und derjenigen dieser Säureradicale mit den einatomigen Alkoholradicalen:**

Typus: Wasserstoff.

	Hydrür.	Radical.	Chlorid.	Keton.
Allgemein.	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_nH_{2n-1}\Theta\end{matrix}\right\}$	$\Theta_nH_{2n-1}\Theta . Cl$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_mH_{2m+1}\end{matrix}\right\}$
Beispiel.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd.	unbekannt.	$\Theta_2H_3\Theta . Cl$ Acetylchlorid.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$ Aceton.

Typus: Wasser.

	Säure.	Salz.	Aether.	Anhydrid.
Allgemein.	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ M\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_mH_{2m+1}\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_nH_{2n-1}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$
Beispiel.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure-Kali.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure-Aethyläther.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ Essigsäure-Anhydrid.

Typus: Ammoniak.

	Amid.	Diamid.	Triamid.	
Allgemein.	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_nH_{2n-1}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_mH_{2m+1}\end{matrix}\right\}N$
Beispiel.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}N$ Diacetamid.	unbekannt.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N$ Aethyldiacetamid.

Wir stellen zunächst als Charakteristik der in dieser Tabelle aufge- 803.
führten Gruppen alles das zusammen, was in Bezug auf Bildung und chemische Eigenschaften der verschiedenen Verbindungen, die derselben Gruppe zugehören, im Allgemeinen gesagt werden kann. Alles was nur für einzelne Glieder der Gruppe bekannt ist, bleibt der Einzelbeschreibung der betreffenden Substanzen vorbehalten. Die wichtigsten physikalischen Eigenschaften sind gelegentlich der Aufzählung der jeder Gruppe zugehörigen Verbindung zusammengestellt.

I. Hydrüre. Aldehyde.

Bildung. Es wurde mehrfach erwähnt (§. 620), dass die einatomigen Alkohole durch Oxydation in einbasische Säuren übergeführt werden können. Wird diese Oxydation durch freien Sauerstoff unter Vermittlung von feinzertheiltem Platin oder von ähnlich wirkenden porösen Substanzen ausgeführt, oder werden die Alkohole mit direct oxydirenden Substanzen behandelt (z. B. Braunstein und Schwefelsäure, chromsaures Kali und Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlor etc.), so geht der Bildung der fetten Säure die Bildung des entsprechenden Aldehyds voraus.

Jedem Alkohol können also durch Oxydation zwei Atome Wasserstoff entzogen werden, es entsteht der Aldehyd *) von gleichviel Θ. Z. B.:

*) Diese Beziehung zum Alkohol wird durch den von Liebig vorgeschlagenen Namen Aldehyd angedeutet (von Alkohol dehydrogenatum).

Aethylalkohol. Acetaldehyd.

$$\Theta_2H_6\Theta \quad - \quad H_2 \quad = \quad \Theta_2H_4\Theta$$

804. Eine andere Bildungsweise der Aldehyde wurde in neuerer Zeit von Piria *) und gleichzeitig von Limpricht **) entdeckt. Wird nämlich das Salz einer fetten Säure mit der äquivalenten Menge von ameisensaurem Salz gemengt und das Gemenge der trocknen Destillation unterworfen, so entsteht der Aldehyd der angewandten fetten Säure. Z. B.:

Essigsaures Kali. Ameisensaures Kali. Aldehyd. Kohlens. Kali.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}\Theta H\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ H\end{matrix}\right\} \quad + \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta} \\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Diese Bildung der Aldehyde ist der nachher (§. 808.) zu besprechenden Bildung der Ketone völlig analog; sie erklärt sich durch folgendes Schema (vgl. §. 236):

Ameisens. Kali. Essigs. Kali.

$$\begin{matrix}H & & \Theta_2H_3\Theta \\ \hline \left.\begin{matrix}\Theta\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta & & \left.\begin{matrix}\\ K\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

Ueber Bildung einzelner Aldehyde aus Glycolen und bei Oxydation eiweissartiger Körper vgl. §§. 820, 826.

805. **Eigenschaften.** Die Aldehyde gehen durch Oxydation mit Leichtigkeit in die entsprechenden Säuren über. Die Oxydation erfolgt schon durch den Sauerstoff der Luft, leichter durch oxydirende Substanzen. (Die Aldehyde reduciren desshalb aus Silberlösung metallisches Silber; und weil die Reduction ohne Gasentwicklung erfolgt, so legt sich das Silber als Spiegel an die Gefässwand an.) Man hat:

Acetaldehyd. Essigsäure.

$$\Theta_2H_4\Theta \quad + \quad \Theta \quad = \quad \Theta_2H_4\Theta_2$$

Durch Erhitzen mit Kalihydrat geben die Aldehyde das Kalisalz der entsprechenden Säure unter Entwicklung von Wasserstoff. Z. B.:

Acetaldehyd. Essigs. Kali.

$$\left.\begin{matrix}\boxed{\Theta_2H_3\Theta} & \boxed{H} \\ H & K\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad H_2$$

Die meisten Aldehyde verbinden sich direct mit Ammoniak und geben krystallisirte **Aldehydammoniake.** Z. B.:

Acetaldehyd. Aldehydammoniak.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ H\end{matrix}\right\} \quad + \quad NH_3 \quad = \quad \Theta_2H_4\Theta . NH_3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ NH_4\end{matrix}\right\}$$

*) Ann. Chem. Pharm. C. 104.

**) ibid. XCVII. 368.

Die Aldehyde verbinden sich ferner mit sauren schwefligsauren Alkalien und bilden krystallisirbare Salze, die s. g. **aldehydschwefligsauren Salze** *). Z. B.:

Acetaldehyd.		Saur. schwefligsaures Natron.		Aldehyd. schwefligsaures Natron.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	+	$S\Theta_3KH$	=	$\Theta_2H_4\Theta,S\Theta_3KH$

Die Natur dieser Verbindungen ist noch nicht völlig aufgeklärt; die meisten sind leicht zersetzbar, aus einzelnen kann indess die entsprechende Säure abgeschieden werden (vgl. Oenanthol. §. 918). Die Bildung dieser aldehydschwefligsauren Salze kann häufig zur Reindarstellung der Aldehyde angewandt werden. Man schüttelt die den Aldehyd enthaltende Flüssigkeit mit einer concentrirten Lösung von saurem schwefligsaurem Natron, reinigt die gebildeten Krystalle durch Auspressen und Auswaschen mit Alkohol und zersetzt sie dann durch Destillation mit kohlensaurem Natron.

II. **Radicale.** Die Radicale der fetten Säuren sind bis jetzt nicht 806.
mit Sicherheit bekannt, obgleich ihre Darstellung, zu welcher die Theorie verschiedene Wege andeutet, mehrfach versucht wurde **), (vgl. noch Butyrylchlorid §. 910).

III. **Chloride.** Die Chloride der einatomigen Oxykohlenwasser- 807.
stoffradicale entstehen bei Einwirkung von Phosphorchlorid und Phosphorchlorür auf die Hydrate und Salze der fetten Säuren und bei Einwirkung von Phosphorylchlorid (Phosphoroxychlorid) und Phosphorchlorür auf die Salze der fetten Säuren (vgl. §. 618). Man hat:

Essigsäure.	Phosphorchlorid.		Acetylchlorid + Salzsäure.		Phosphorylchlorid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$Cl_2\,Cl_3P$	=	$\dfrac{\Theta_2H_3\Theta\,.\,Cl}{HCl}$	+	$P\Theta Cl_3$

3 Molecüle Essigs. Kali.	Phosphorylchlorid.		Phosphorsaures Kali.		3 Molecüle Acetylchlorid.
$\begin{matrix}K.\Theta\;\Theta_2H_3\Theta\\K.\Theta\;\Theta_2H_3\Theta\\K.\Theta\;\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}$	$P\Theta\,Cl_3$	=	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P\Theta}\\K_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	+	$3\,\Theta_2H_3\Theta\,.\,Cl$

3 Molecüle Essigs. Kali.	Phosphorchlorür.		Phosphorigsaures Kali.		3 Molecüle Acetylchlorid.
$\begin{matrix}K.\Theta\;\Theta_2H_3\Theta\\K.\Theta\;\Theta_2H_3\Theta\\K.\Theta\;\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}$	$P\,Cl_3$	=	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{P}\\K_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	+	$3\,\Theta_2H_3\Theta\,.\,Cl$

*) Bertagnini, Ann. Chem. Pharm. LXXXV. 179.
**) Gerhardt, Jahresb. 1852. 445.

Die **Chloride** der einatomigen Säureradicale sind besonders charakterisirt durch die Leichtigkeit, mit welcher sie doppelte Zersetzung zeigen; sie werden desshalb mit Vortheil zur Darstellung anderer Verbindungen der Säureradicale angewandt. Sie zerfallen schon mit Wasser, unter Wärmeentwicklung, in Säurehydrat und Salzsäure. Z. B.:

Acethylchlorid. — Salzsäure. — Essigsäure.

$$\text{Cl}.\,\Theta_2H_3\Theta \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta \;=\; HCl \;+\; \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Die **Bromide** und **Jodide** der Säureradicale können durch ganz entsprechende Reactionen erhalten werden wie die Chloride, sie sind noch weit weniger untersucht als diese.

808. **IV. Ketone.** Die Ketone oder **Acetone** können als Verbindungen der einatomigen Säureradicale mit den einatomigen Alkoholradicalen betrachtet werden; oder auch als Aetherarten der Aldehyde, d. h. als Aldehyde, in welchen der typische Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist.

Die Acetone können im Allgemeinen durch zwei Reactionen erhalten werden:

1) Durch Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die Zinkverbindungen der Alkoholradicale *). Die Zersetzung erfolgt nach dem Schema:

Zinkäthyl. — 2 Mol. Acetylchlorid. — 2 Mol. Acetyläthyl.

$$\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\;\overset{''}{Zn} \quad \begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\;\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} \;=\; \overset{''}{Zn}Cl_2 \;+\; \frac{\Theta_2H_5\,.\,\Theta_2H_3\Theta}{\Theta_2H_5\,.\,\Theta_2H_3\Theta}$$

2) Durch trockene Destillation eines Salzes einer fetten Säure, oder auch eines Gemenges der Salze verschiedener Säuren. Die Zersetzung wird ausgedrückt durch das allgemeine Schema.

Keton. — Kohlens. Kali.

$$\frac{\Theta_{n-1}H_{2n-1}}{\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\K\end{matrix}\right\}\Theta} \quad \left.\begin{matrix}\Theta_mH_{2m-1}\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta \;=\; \left.\begin{matrix}\Theta_mH_{2m-1}\Theta\\\Theta_{n-1}H_{2n-1}\end{matrix}\right\} \;+\; \Theta\Theta_3K_2$$

Wird das Salz einer einzigen fetten Säure der Destillation unterworfen (ist also $m = n$), so enthält das gebildete Aceton das Radical der angewandten fetten Säure verbunden mit dem um 1 At. Θ ärmeren Alkoholradical. Z. B.:

*) Freund. Sitzungsb. der Wiener Akademie. XLI. 499.

Essigs. Kali. Essigs. Kali. Acet-aceton.

$$\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\} + \Theta\Theta_3K_2$$

Solche Verbindungen sind schon seit lange bekannt, sie können als normale oder gewöhnliche Acetone unterschieden werden.

Unterwirft man dagegen ein Gemenge der Salze zweier fetten Säuren der Destillation (ist also m nicht gleich n), so werden intermediäre oder gemischte Acetone erhalten, das heisst solche, bei welchen diese einfache Beziehung des Alkoholradicals zum Säureradical nicht stattfindet *). Bei diesen Verbindungen kann aus der Bildung nicht hergeleitet werden, ob das kohlenstoffreichere oder das kohlenstoffärmere Säureradical durch Verlust von Kohlenoxyd in ein Alkoholradical übergegangen ist. Man hat z. B.:

Essigs. Kali. Valerians. Kali. Valeryl-Methyl. Acetyl-Butyl.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\} \text{ oder } \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_4H_9\end{matrix}\right\} + \Theta O_3K_2$$

Die oben (§. 804) erwähnte Bildung der Aldehyde, bei Destillation eines Gemenges von ameisensaurem Salz mit dem Salz einer anderen fetten Säure, ist, wie man leicht sieht, nur ein specieller Fall dieser allgemeineren von Williamson schon früher aufgefundenen Reaction.

Die Acetone verbinden sich grossentheils, ähnlich wie die Aldehyde, mit sauren schwefligsauren Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen. Die Zersetzungen der Acetone sind noch wenig erforscht. (vgl. Acetyl-aceton §§. 923).

V. Hydrate der fetten Säuren. In den vorhergehenden Pa- 809.
ragraphen wurde schon über Bildung und Eigenschaften dieser Körper manches zusammengestellt (vgl. bes. §§. 794—801); auf andere allgemeine Beziehungen wird nachher noch besonders aufmerksam gemacht werden.

VI. Salze der fetten Säuren. Die fetten Säuren sind einba- 810.
sisch, sie bilden also mit einer und derselben Base im Allgemeinen nur ein Salz **). Z. B.:

*) Williamson, Ann. Chem. Pharm. LXXXI. 86. Friedel, Ann. Chem. Pharm. CVIII. 128.

**) Für die Zusammensetzung dieser Salze, wie der Salze überhaupt, ist ausser der Basicität der Säure noch die Atomigkeit des Metalls und resp. die Acidität der Base zu berücksichtigen. Das Salz einer zweisäurigen Base (oder eines zweiatomigen Metalls) entsteht stets durch Vereinigung zweier

Essigsaures Silber.	Essigsaurer Kalk.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\Ag\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}(C_2H_3O)_2\\\overset{''}{Ca}\end{matrix}\right\}O_2$

Ausser diesen normalen Salzen existiren noch für einzelne Metalle sogenannte übersaure Salze, das heisst Verbindungen, die als Aneinanderlagerung von einem Molecül Säure mit einem Molecül des normalen Salzes betrachtet werden können. Z. B.:

Uebersaures essigsaures Kali.	Uebersaures ameisensaures Natron.
$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\K\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}C_2H_3O\\H\end{matrix}\right\}O$	$\left.\begin{matrix}CHO\\Na\end{matrix}\right\}O + \left.\begin{matrix}CHO\\H\end{matrix}\right\}O$

Diese übersauren Salze, die, wie es scheint, nur bei einatomigen Metallen vorkommen, krystallisiren aus stark sauren Lösungen, verlieren aber beim Verdunsten ihrer wässrigen Lösung den Ueberschuss von Säure und liefern normale Salze.

811. Die Salze der fetten Säuren enthalten in krystallisirtem Zustand oft Krystallwasser.

Dabei kommt verhältnissmässig häufig der Fall vor, dass die mit einem Aequivalent des Salzes verbundene Menge gleich ist $^1/_2$ oder auch $1^1/_2$ Molecüle Wasser. Man hat dies häufig als Argument für die Ansicht aufgeführt, das Molecül Wasser sei nicht H_2O, sondern HO, das Atom Sauerstoff sei also nicht $O = 16$, sondern $O = 8$. Man überzeugt sich indess leicht, dass nur die Salze zweiatomiger Metalle in dieser Weise Bruchtheile von Wassermolecülen in Verbindung mit einem Aequivalent Salz enthalten, so dass also die mit einem Molecül Salz verbundene Wassermenge ein Multiplum von ganzen Molecülen ist. Mit andern Worten: man hat nur nöthig, statt der Aequivalentformeln atomistische Molecularformeln zu schreiben, um die Bruchtheile der Krystallwassermolecüle verschwinden zu machen. Z. B.:

Molecüle der einbasischen Säure; ebenso das Salz eines dreiatomigen Metalls durch Vereinigung von drei Molecülen etc.

Im weiteren Verlauf dieses Lehrbuches sind immer dann, wenn die Zusammensetzung metallhaltiger Verbindungen durch atomistische Molecularformeln ausgedrückt werden soll, dem Metall Striche beigefügt, welche die Atomigkeit ausdrücken. Da für viele Betrachtungen Aequivalentformeln denselben Dienst leisten wie atomistische Formeln, und da zudem die Atomigkeit vieler Metalle bis jetzt nicht mit Sicherheit festgestellt werden kann, so hat man vorgezogen die Zusammensetzung der Salze häufig durch Formeln auszudrücken, in welchen der Atomigkeit des Metalls keine Rechnung getragen ist, in welchen also der Buchstaben für das Metall ein Aequivalent Metall bezeichnet. Solche Formeln sind dann natürlich keine Molecularformeln; sie müssen vielmehr, um sie in solche umzuwandeln, mit 2 oder mit 3 etc. multiplicirt werden, je nachdem das Metall zweiatomig oder dreiatomig u. s. w. ist.

Aequivalentformeln.	Atomistische Molecularformeln.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta + {}^1/_2H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3\Theta_2)\\ \overset{''}{Ba}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta$
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Ba\end{matrix}\right\}\Theta + 1{}^1/_2H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3\Theta)_2\\ \overset{''}{Ba}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3H_2\Theta$
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Zn\end{matrix}\right\}\Theta + 1{}^1/_2H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3\Theta)_2\\ \overset{''}{Zn}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3H_2\Theta$
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Cu\end{matrix}\right\}\Theta + {}^1/_2H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3\Theta)_2\\ \overset{''}{Cu}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta$
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Pb\end{matrix}\right\}\Theta + 1{}^1/_2H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3\Theta)_2\\ \overset{''}{Pb}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 3H_2\Theta$

Die fettsauren Salze einatomiger Metalle enthalten stets eine ganze Anzahl von Molecülen Krystallwasser *). Z. B.:

Ameisensaures Natron.	Essigsaures Natron.
$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + 3H_2\Theta$

VII. Aether der fetten Säuren. Die Aether der fetten Säuren 812.
entstehen häufig schon bei Einwirkung der Säure auf den Alkohol, man stellt sie meist nach den gelegentlich der Aetherarten schon besprochenen Methoden dar (§. 625), d. h. durch Einwirkung der Chloride (Bromide etc.) der Alkoholradicale auf die Hydrate oder Salze der fetten Säuren, durch Einwirkung der sauren Schwefelsäureäther auf die Salze etc. Gewöhnlich umgeht man dabei die Reindarstellung der Verbindungen der Alkoholradicale, indem man direct ein Gemisch von Schwefelsäure und dem betreffenden Alkohol mit dem Salz der fetten Säure destillirt, oder indem man ein Gemenge der fetten Säure mit dem betreffenden Alkohol mit Salzsäure sättigt und dann destillirt, oder wenn der gebildete Aether nicht ohne Zersetzung flüchtig ist direct mit Wasser fällt.

Die Aether der fetten Säuren entstehen auch durch Einwirkung des Anhydrids oder des Chlorids der Säure auf einen Alkohol.

Einzelne werden auch durch directe Oxydation des Alkohols erhal-

*) Sollten vielleicht solche Salze oder überhaupt Salze erhalten werden, die mit einem Molecül des trocknen Salzes $^1/_2$ oder $1^1/_2$ Molecüle Krystallwasser verbunden enthalten (wie dies bei dem monochloressigsauren Kali der Fall zu sein scheint), so würde daraus doch keinerlei Argumentation gegen die hier und früher entwickelten Ansichten über Moleculargrösse hergeleitet werden, aus den Seite 135 Anm. mitgetheilten Gründen. Man hat sich dort, in Ermanglung von sicher nachgewiesenen Beispielen, genöthigt gesehen, Beispiele zu benützen, bei welchen schon die Atomigkeit des Metalls zur Verdoppelung der Formel führt und somit die Bruchtheile der Molecüle verschwinden macht.

ten. In diesem Fall entsteht ein Aether, welcher die sich entsprechenden Säure- und Alkoholradicale, d. h. Radicale von gleichviel Kohlenstoffatomen enthält. Z. B.:

Amylalkohol. gibt: Valeriansäure-amyläther.

$$\left.\begin{matrix}C_5H_{11}\\H\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}C_5H_9\Theta\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$$

Die Aether zerfallen in geeigneten Bedingungen, indem sie mit 1 Molecül Wasser etc. doppelte Zersetzung zeigen, in das Hydrat der Säure und in Alkohol oder eine andere Verbindung des Alkoholradicals. Diese Zersetzung erfolgt häufig, namentlich bei hohen Temperaturen schon durch Wasser, leichter beim Kochen mit Alkalien, bisweilen auch bei Einwirkung von Säuren. Z. B.:

Essigsäure-Aethyläther. — Essigsaures Kali. — Alkohol.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_5\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Essigsäure-Aethyläther. — Essigsäure. — Aethylchlorid.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_5\end{matrix}\right. \quad H\,Cl = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + C_2H_5.Cl$$

Essigsäure-Aethyläther. — Essigsäure. — Aethylschwefelsäure.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_5\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4 = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S\Theta_4$$

Bei Einwirkung von Ammoniak erzeugen die Aether der fetten Säuren Amide (vgl. §. 815).

Die Aether der fetten Säuren mit mehratomigen Alkoholen (z. B. Glycol, Glycerin) werden gelegentlich dieser besprochen.

813. VIII. **Anhydride oder wasserfreie Säuren.** Die Anhydride der fetten Säuren wurden 1852 von Gerhardt entdeckt. Sie entstehen bei Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf die Salze der fetten Säuren. Z. B.:

Acetylchlorid. — Essigs. Kali. — Acetanhydrid.

$$Cl\,C_2H_3\Theta \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta = KCl + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

Da die Chlorverbindungen des Phosphors bei Einwirkung auf die Salze der fetten Säuren die Chloride der Säureradicale erzeugen, so ist es einleuchtend, dass bei Einwirkung der Chloride des Phosphors auf

einen Ueberschuss des betreffenden Salzes direct ein Anhydrid gebildet wird. Das Anhydrid ist dann das Product zweier aufeinander folgender doppelten Zersetzungen.

Die Anhydride zeigen mit Wasser doppelte Zersetzung und bilden so Hydrate. Z. B.:

Essigsäure-Anhydrid. Essigsäure. Essigsäure.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Sie zersetzen sich ebenso mit Alkoholen unter Bildung von Aethern:

Essigsäure-Anhydrid. Alkohol. Essigsäure. Essigsäure-Aethyläther.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}C_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Bei Einwirkung auf Ammoniak erzeugen sie Amide (§. 815).

Die Anhydride stehen zu den Säurehydraten genau in derselben Beziehung wie die Aether zu den Alkoholen. Das heisst, sie enthalten in einem Molecül zweimal dasselbe Radical, welches nur einmal im Molecül des Säurehydrats enthalten ist.

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Anhydride zeigen deutlich, dass dies der Fall ist. Als besondere Argumente für diese Formeln der Anhydride mögen hier noch zwei Thatsachen in Erinnerung gebracht werden (vgl. §. 175).

1) Die Existenz intermediärer Anhydride *) und das Zerfallen dieser Körper durch Wasser. Z. B.:

Acetyl-Benzoyl-Anhydrid. Essigsäure. Benzoesäure.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_7H_5\Theta\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

2) Das Zerfallen des durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Essigsäure-Anhydrid entstehenden Thiacetsäure-Anhydrids durch Wasser **):

Thiacetsäure-Anhydrid. Thiacetsäure. Essigsäure.

$$S\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}S + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

*) vgl. §. 862.

**) vgl. §. 863.

814. **Hyperoxyde der Säureradicale.** Diese merkwürdige Klasse von Verbindungen ist 1858 von Brodie *) entdeckt worden. Man erhält sie durch Einwirkung von Baryumhyperoxyd auf die Anhydride (vgl. bei Acetylhyperoxyd §. 864).

815. IX. **Amide der einatomigen Säureradicale.** Die Amide der Säureradicale werden durch zwei wesentlich verschiedene Reactionen gebildet:

1) Indem man auf dem Weg doppelten Austausches den Wasserstoff des Ammoniaks durch ein Säureradical ersetzt, was leicht bei Einwirkung der Aether oder der Anhydride auf trocknes Ammoniak oder concentrirte Ammoniaklösung, oder bei Einwirkung der Chloride der Säureradicale auf Ammoniak oder kohlensaures Ammoniak erfolgt. Z. B.:

Essigsäure-Aethyläther. Acetamid. Alkohol.

$$N\left\{\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \;=\; N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right. \;+\; \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

2) Die Ammoniaksalze der fetten Säuren verlieren bei Destillation Wasser und geben Amide **). Z. B.:

Essigs. Ammoniak. Acetamid.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\NH_4\end{matrix}\right\}\Theta \;=\; N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right. \;+\; H_2\Theta$$

Die **Amide** sind wesentlich charakterisirt durch die Eigenschaft, unter Wasseraufnahme wieder in die Ammoniaksalze der fetten Säuren überzugehen. Diese Zersetzung erfolgt bei Einwirkung von Wasser erst bei höheren Temperaturen; sie findet weit leichter statt, wenn statt des Wassers ein Alkali oder eine Säure angewandt werden. Dabei wird entweder (bei Einwirkung eines Alkali's) Ammoniak entwickelt, während ein Salz der fetten Säure entsteht; oder es wird ein Ammoniaksalz der zur Zersetzung angewandten Säure erzeugt, während die fette Säure frei wird.

Die Amide liefern bei Einwirkung wasserentziehender Substanzen (namentlich Phosphorsäureanhydrid, Chloride des Phosphors etc.) unter Verlust von Wasser die **Nitrile**. Z. B.:

Acetamid. Acetonitril.

$$N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right. \;=\; N.\Theta_2H_3 \;+\; H_2\Theta$$

*) Ann. Chem. Pharm. CVIII. 79.

**) Kündig, ibid. CV. 278.

Die Amide verbinden sich, wie dies von dem Typus NH_3 zugehörigen Körpern erwartet werden konnte, mit Säuren zu salzartigen Verbindungen. Sie verhalten sich andererseits ähnlich wie Säuren, d. h. sie tauschen typischen Wasserstoff gegen Metalle aus (vgl. §. 212 und bei Acetamid §. 865). Auch durch Alkoholradicale kann der typische Wasserstoff vertreten werden, man hat so ätherartige Verbindungen der Amide, z. B.

Aethylacetamid: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N.$

X. Die Diamide sind bis jetzt wenig bekannt. Man kennt nur das Diacetamid (vgl. §. 867) und eine von ihm sich ableitende Verbindung des Aethyldiacetylamid. 816.

Bildung, Zersetzungen und Vorkommen der Verbindungen der einatomigen Säureradicale: $\Theta_nH_{2n-1}\Theta$. 817.

Genetische Beziehungen der Verbindungen einatomiger Säureradicale zu Verbindungen anderer Radicale. Obgleich die meisten Bildungs- und Zersetzungsweisen der in Rede stehenden Verbindungen schon in den vorhergehenden Paragraphen besprochen worden sind, so scheint es geeignet dieselben hier nochmals von anderem Gesichtspunkt aus zusammenzustellen, um die zahlreichen verwandtschaftlichen Bande hervortreten zu lassen, welche die Verbindungen der einatomigen Säureradicale mit den Verbindungen anderer Radicale verknüpfen.

I. Einatomige Alkoholradicale. 818.

1) Von gleich viel Θ. Jeder Alkohol geht durch directe Oxydation in den Aldehyd und die fette Säure, durch schmelzendes Kalihydrat in die fette Säure von gleich viel Kohlenstoffatomen über (§§. 620, 792, 803).

Die umgekehrte Reaction, d. h. Umwandlung einer Säure in den Alkohol von gleichviel Kohlenstoffatomen ist bis jetzt nur in einzelnen Fällen ausführbar. (Vgl. Valeraldehyd §. 917 u. Acetonitril.)

2) Von 1 At. Θ weniger. Die Umwandlung der Alkohole in fette Säuren, die 1 At. Θ mehr enthalten, ist nach drei verschiedenen Methoden gelungen. 819.

a) Aus jedem Alkohol kann eine fette Säure von 1 At. Θ mehr erhalten werden, indem man zuerst das Cyanid des Alkoholradicals darstellt und dieses dann durch Kochen mit einem Alkali zersetzt (vgl. §§. 609, 667).

b) Durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl entsteht Essigsäure, auf Natriumäthyl Propionsäure (vgl. §§. 767, 795).

c) Kohlenoxyd verbindet sich direct mit Alkoholnatrium zu propionsaurem Natron. (Kohlenoxyd mit Kalihydrat erzeugt in entsprechender Weise ameisensaures Kali.) (vgl. §. 795.)

Das Umgekehrte dieser synthetischen Bildungen findet bei folgenden Zersetzungen statt.

a) Aus jeder fetten Säure entsteht durch elektrolytische Zersetzung eines Salzes das isolirte Radical des um 1 At. Θ ärmeren Alkohols. Gemische mehrerer fetten Säuren geben gemischte oder intermediäre Radicale (vgl. §§. 624, 627, 795).

b) Essigsaure Salze geben beim Erhitzen mit einem Alkali Methylwasserstoff, beim Erhitzen mit arseniger Säure Arsendimethyl (Kakodyl) (vgl. §§. 624, 626, 753).

c) Hierher gehört auch die Bildung der Acetone, bei welcher jedoch nur die Hälfte der angewandten fetten Säuren diese Umwandlung in das nächst kohlenstoffärmere Alkoholradical erleidet (vgl. §. 808).

820. II. Zweiatomige Alkoholradicale. (Gruppe III.

Die zweiatomigen Alkohole (Glycole) liefern beim Behandeln mit Chlorzink die Aldehyde von gleichviel Kohlenstoffatomen (Wurtz). Man hat so aus Glycol den Acetaldehyd und aus Propylglycol den Propylaldehyd erhalten. Z. B.:

Glycol.		Aldehyd.		Wasser.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$=$	$\Theta_2H_4\Theta$	$+$	$H_2\Theta$

(vgl. noch: Disulfometholsäure §. 611.)

821. III. Zweiatomige Säureradicale: $\Theta_n\overset{'}{H}_{2n-2}\Theta$. (Gruppe IV.)

1) Von gleich viel Kohlenstoffatomen.

Die Ameisensäure liefert bei vielen Zersetzungen Kohlenoxyd oder Kohlensäure.

Die Essigsäure kann in Glycolsäure, die Propionsäure in Milchsäure übergeführt werden (vgl. §. 797).

Auch die Bildung der Sulfoessigsäure aus Essigsäure gehört hierher (vgl. §. 356).

Umgekehrt kann das Kohlenoxyd in Ameisensäure umgewandelt werden (§. 831), und man kann aus Milchsäure die Propionsäure, aus Glycolsäure die Essigsäure darstellen (vgl. §. 797).

2) Von 1 At. Θ mehr.

Die Verbindungen der zweiatomigen Säureradicale $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$ liefern bei manchen Zersetzungen die um 1 At. Θ ärmeren Aldehyde (oder Abkömmlinge dieser).

So zerfällt z. B. die Milchsäure, bei elektrolytischer Zersetzung, zu Kohlensäure und Aldehyd:

Milchsäure.		Aldehyd.		Kohlensäure.
$\Theta_3H_6\Theta_3$	$=$	$\Theta_2H_4\Theta$	$+$	$\Theta\Theta_2$

Durch Einwirkung von Chlor (Braunstein und Salzsäure) entsteht aus Milchsäure das Chloral: $\Theta_2HCl_3\Theta$ (Trichloraldehyd). Das Leucin, die Aminsäure der mit der Milchsäure homologen Leucinsäure, liefert bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid den Valeraldehyd, neben Kohlensäure und schwefliger Säure. Man hat:

Leucin.		Valeraldid.				Kohlenoxyd.
$\Theta_6H_{13}N\Theta_2$	$=$	$\Theta_5H_{10}\Theta$	$+$	NH_3	$+$	$\Theta\Theta$

Umgekehrt können aus den Aldehyden die um 1 At. Θ reicheren zweiatomigen Säuren und auch die Aminsäuren dieser Säuren dargestellt werden (vgl. §. 610).

So entsteht aus Aldehyd und Cyanwasserstoff das Alanin (Lactaminsäure) und aus diesem kann Milchsäure erhalten werden; ebenso gibt Valeraldehyd mit Cyanwasserstoff das Leucin. Z. B.:

Aldehyd.		Cyanwasserstoff.				Alanin.	Milchsäure.
$\Theta_2H_4\Theta$	$+$	ΘHN	$+$	$H_2\Theta$	$=$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

IV. Zweiatomige Säureradicale: $\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-4}\Theta_2$ (Dioxykohlen- 822.
wasserstoffradicale). Die fetten Säuren stehen zu den zweiatomigen Säuren der Bernsteinsäurereihe $\left(\left.\begin{matrix}\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-4}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\right)$ in naher verwandtschaftlicher Beziehung. Diese Beziehungen sind indess noch verhältnissmässig wenig untersucht.

Es mag einstweilen erwähnt werden, dass häufig aus fetten Säuren durch Oxydation (z. B. mit Salpetersäure) die zweibasische Säure von gleich viel Kohlenstoffatomen erhalten wird. Z. B.:

aus:	Essigsäure:	$\Theta_2H_4\Theta_2$	$\Theta_2H_2\Theta_4$	Oxalsäure.
	Buttersäure:	$\Theta_4H_8\Theta_2$	$\Theta_4H_6\Theta_4$	Bernsteinsäure.

Ob umgekehrt eine zweibasische Säure durch Reduction in eine einbasische von gleichviel Kohlenstoffatomen übergehen kann, ist noch nicht nachgewiesen.

Es scheint ferner, als ob jede Säure der Bernsteinsäurereihe beim Erhitzen für sich oder mit Kalihydrat in Kohlensäure und die um 1 At. Θ ärmere fette Säure zerfallen könne. Mit Sicherheit nachgewiesen ist diese Reaction bis jetzt nur für die zwei ersten Glieder der Reihe, sie scheint aber auch bei den höheren stattzufinden. Man hat:

Oxalsäure:	$\Theta_2H_2\Theta_4$	$=$	$\Theta\Theta_2$	$+$	$\Theta H_2\Theta_2$	Ameisensäure.
Malonsäure:	$\Theta_3H_4\Theta_4$	$=$	$\Theta\Theta_2$	$+$	$\Theta_2H_4\Theta_2$	Essigsäure.

823. V. **Dreiatomige Radicale**: $\overset{'''}{\Theta_n H_{2n-1}}$. (Gruppe VI.) Die Bildung der fetten Säuren aus den Verbindungen dreiatomiger Radicale ist schon früher erwähnt worden. (§. 608).

Es gehört hierher die Bildung von Ameisensäure aus Chloroform:

Chloroform.	Ameisensäure.
$\overset{'''}{\Theta H}.Cl_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

und die Bildung der fetten Säuren aus ihren Nitrilen (vgl. §. 609). Z. B.:

$$\text{Cyanwasserstoff: } \overset{'''}{\Theta H}.N + 2H_2\Theta = NH_3 + \Theta H_2\Theta_2 \text{ Ameisensäure.}$$

$$\text{Acetonitril: } \overset{'''}{\Theta_2 H_3}.N + 2H_2\Theta = NH_3 + \Theta_2H_4\Theta_2 \text{ Essigsäure.}$$

Genau das Umgekehrte dieser Reaction ist die Bildung der Nitrile aus den Säuren.

Hierher gehört auch noch die Bildung der Propionsäure bei Gährung des Glycerins:

$$\underset{\text{Glycerin.}}{\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3 H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3} = \underset{\text{Propionsäure.}}{\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta} + H_2\Theta$$

824. VI. Die Säuren der **Oelsäurereihe**: $\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-3}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ (Gruppe XII. S. 363) zerfallen beim Erhitzen mit Kalihydrat in zwei Säuren aus der Reihe der fetten Säuren, von welchem die eine immer Essigsäure ist. Man hat:

						Essigsäure.			
Acrylsäure:	$\Theta_3H_4\Theta_2$	+	$2H_2\Theta$	=		$\Theta_2H_4\Theta_2$	+	$\Theta H_2\Theta_2$	Ameisensäure.
Crotonsäure:	$\Theta_4H_6\Theta_2$	+	$2H_2\Theta$	=		$\Theta_2H_4\Theta_2$	+	$\Theta_2H_4\Theta_2$	Essigsäure.
Angelicasäure:	$\Theta_5H_8\Theta_2$	+	$2H_2\Theta$	=		$\Theta_2H_4\Theta_2$	+	$\Theta_3H_6\Theta_2$	Propionsäure.
	—	—	—	—		—	—	—	
Oelsäure:	$\Theta_{18}H_{32}\Theta_2$	+	$2H_2\Theta$	=		$\Theta_2H_4\Theta_2$	+	$\Theta_{16}H_{32}\Theta_2$	Palmitinsäure.

825. VII. Die meisten der den übrigen Gruppen der Tabelle S. 362 und 363 zugehörigen Verbindungen sind noch verhältnissmässig wenig untersucht und es sind desshalb die Beziehungen dieser Verbindungen zu den fetten Säuren nur unvollständig erkannt.

Viele dieser Verbindungen geben bei einfachen Zersetzungen fette Säuren oder Abkömmlinge der fetten Säuren. So zerfallen z. B. Glycerinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure und Citronensäure bei Einwirken von schmelzendem Kalihydrat nach den Gleichungen:

$$\begin{array}{lcccc} \text{Glycerinsäure.} & & \text{Essigsäure.} & & \text{Ameisensäure.} \\ \Theta_3H_6\Theta_4 & = & \Theta_2H_4\Theta_2 & + & \Theta H_2\Theta_2 \\ \text{Aepfelsäure.} & & \text{Essigsäure.} & & \text{Oxalsäure.} \\ \Theta_4H_6\Theta_5 + H_2\Theta & = & \Theta_2H_4\Theta_2 & + & \Theta_2H_2\Theta_4 + H_2 \\ \text{Weinsäure.} & & \text{Essigsäure.} & & \text{Oxalsäure.} \\ \Theta_4H_6\Theta_6 & = & \Theta_2H_4\Theta_2 & + & \Theta_2H_2\Theta_4 \\ \text{Citronensäure.} & & \text{Essigsäure.} & & \text{Oxalsäure.} \\ \Theta_6H_8\Theta_7 + H_2\Theta & = & 2\,\Theta_2H_4\Theta_2 & + & \Theta_2H_2\Theta_4 \end{array}$$

Im Vorhergehenden sind alle diejenigen Bildungs- und Zersetzungs- 826.
weisen der fetten Säuren und ihrer Abkömmlinge besprochen worden, die nach einfachen Zersetzungsgleichungen erfolgen. Es muss jetzt noch Einiges beigefügt werden in Betreff des natürlichen Vorkommens der der Gruppe zugehörigen Verbindungen und in Betreff derjenigen Bildungsweisen, bei welchen fette Säuren oder ihre Abkömmlinge als Producte tiefer eingreifender Zersetzungen aus anderen Körpern entstehen.

Vorkommen. Die fetten Säuren finden sich zum grössten Theil fertig gebildet in der Natur. Einzelne in freiem Zustand z. B. Ameisensäure (in den Ameisen, Brennnesseln etc.); Valeriansäure in der Baldrianwurzel; Pelargonsäure im ätherischen Oel von Pelargoneum roseum; Cerotinsäure im Bienenwachs. Andere kommen als Aetherarten einatomiger Alkohole vor, so besteht der Wallrath wesentlich aus Palmitinsäure-Cetyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{31}\Theta\\ \Theta_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}\Theta$; das chinesische Wachs aus: Cerotinsäure-Ceryläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_{27}H_{53}\Theta\\ \Theta_{27}H_{55}\end{matrix}\right\}\Theta$. Die meisten fetten Säuren finden sich in den Fetten als Glyceride, das heisst als Aetherarten des dreiatomigen Alkohols Glycerin $= \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\ H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$. Diese Verbindungen werden später ausführlicher beschrieben werden. Hier muss nur erwähnt werden, dass die natürlichen Fette meist neutrale Aether des Glycerins sind, d. h. Glycerin, in welchem 3 At. typischen Wasserstoffs durch Säureradicale vertreten sind. Z. B.:

$$\begin{array}{ccc} \text{Butyrin.} & \text{Palmitin.} & \text{Stearin.} \\ \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\ (\Theta_4H_7\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 & \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\ (\Theta_{16}H_{31}\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 & \left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\ (\Theta_{18}H_{35}\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 \end{array}$$

und dass die Glyceride beim Kochen mit Kalilauge (oder Bleioxyd etc.) genau zerfallen wie die Aetherarten einatomiger Alkohole (vgl. §. 812) das heisst so, dass der Alkohol (Glycerin) in Freiheit gesetzt wird, während ein Salz derjenigen fetten Säure entsteht, deren Glycerid angewandt wurde. Z. B.:

1 Mol. Stearin.		3 Mol. Kalihydrat.		1 Mol. Glycerin.		3 Mol. Stearins. Kali.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_5}\\(\Theta_{18}H_{35}\Theta)_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_3H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3 + 3\left.\begin{matrix}\Theta_{18}H_{35}\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta$$

Fertig gebildet in der Natur findet sich ferner der Caprinaldehyd (im Rautenöl §. 916).

Bildung. Die fetten Säuren und ihre Aldehyde sind sehr häufig auftretende Zersetzungsproducte complicirter zusammengesetzter organischer Verbindungen. Sie entstehen besonders häufig durch Oxydation. So wird z. B. die Ameisensäure in reichlicher Menge gebildet bei Oxydation von Stärkemehl, Zucker etc. Bei Oxydation eiweissartiger Substanzen (Fibrin, Casein etc.) entstehen: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure, Baldriansäure, Capronsäure und die Aldehyde der Essigsäure, Propionsäure und Buttersäure *). Auch bei Oxydation der kohlenstoffreicheren Alkohole und der kohlenstoffreicheren fetten Säuren treten die niederen Glieder der Reihe der fetten Säuren auf. — Einzelne fette Säuren entstehen durch Gährung; z. B. Propionsäure und Buttersäure. Auch Aetherarten werden bisweilen bei Gährung erzeugt (siehe Oenanthäther §§. 907 u. 691). — Die Essigsäure endlich entsteht in reichlicher Menge bei trockener Destillation von Zucker und namentlich von Holzfaser.

827. Zersetzungen. Unter den Zersetzungen der fetten Säuren, bei welchen Producte entstehen, die zur angewandten Säure in keiner einfachen Beziehung stehen, verdienen besonders die folgenden Erwähnung. Von stark oxydirenden Substanzen werden die fetten Säuren in der Weise zersetzt, dass kohlenstoffärmere Glieder derselben Reihe und ausserdem weiter gehende Oxydationsproducte z. B. Kohlensäure, Oxalsäure, Bernsteinsäure etc. entstehen (vgl. §. 278).

Bei trockner Destillation der Salze der fetten Säuren oder auch bei Einwirkung starker Hitze auf die freien Säuren entstehen, selbst aus den Anfangsgliedern der Reihe, Substanzen, die mehr Kohlenstoffatome im Molecül enthalten als die angewandte Substanz, bisweilen sogar Körper, welche der Klasse der kohlenstoffreicheren Verbindungen zugehören. So entsteht z. B. bei trockner Destillation von ameisensaurem Baryt: $\Theta HBa\Theta_2$ neben Grubengas: ΘH_4 auch Elayl: Θ_2H_4 und Propylen: Θ_3H_6. Bei trockner Destillation essigsaurer Salze: $\Theta_2H_3M\Theta_2$ entsteht: Propylen: Θ_3H_6, Butylen: Θ_4H_8, Amylen: Θ_5H_{10}. Bei Einwirkung von starker Hitze auf Essigsäure entsteht Benzin: Θ_6H_6 und Naphtalin: $\Theta_{10}H_8$ (vgl. §. 281).

*) Vgl. bes. Guckelberger, Ann. Chem. Pharm. LXIV. 39.

Da die fetten Säuren die bei weitem wichtigsten Verbindungen die- 828.
ser Gruppe sind und da sie ausserdem den Ausgangspunkt zur Darstellung fast aller andern Verbindungen der Gruppe darbieten, so geben wir zunächst eine Uebersichtstabelle der mit Sicherheit bekannten Glieder dieser Reihe:

Radical.		Säure.			
Namen.	Formel.	Namen	Formel.		
	$\Theta_n H_{2n-1} \Theta$		$\left.\begin{matrix}\Theta_n H_{2n-1}\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	Schmelz-punkt.	Siedep. beobachtet.
Formyl	$\Theta\, H\, \Theta$	Ameisensäure	$\Theta\, H_2\, \Theta_2$	$+ 1^0$	100^0
Acetyl	$\Theta_2\, H_3\, \Theta$	Essigsäure	$\Theta_2\, H_4\, \Theta_2$	$+ 17^0$	117^0
Propionyl	$\Theta_3\, H_5\, \Theta$	Propionsäure	$\Theta_3\, H_6\, \Theta_2$		141^0
Butyryl	$\Theta_4\, H_7\, \Theta$	Buttersäure	$\Theta_4\, H_8\, \Theta_2$	unter $- 20^0$	156^0
Valeryl	$\Theta_5\, H_9\, \Theta$	Valeriansäure	$\Theta_5\, H_{10} \Theta_2$		175^0
Caproyl	$\Theta_6\, H_{11} \Theta$	Capronsäure	$\Theta_6\, H_{12} \Theta_2$	$+ 5^0$	198^0
Oenanthyl	$\Theta_7\, H_{13} \Theta$	Oenanthsäure	$\Theta_7\, H_{14} \Theta_2$		212^0
Capryl	$\Theta_8\, H_{15} \Theta$	Caprylsäure	$\Theta_8\, H_{16} \Theta_2$	$+ 14^0$	236^0
Pelargyl	$\Theta_9\, H_{17} \Theta$	Pelargonsäure	$\Theta_9\, H_{18} \Theta_2$	$+ 18^0$ (?)	260^0
Rutyl	$\Theta_{10} H_{19} \Theta$	Caprinsäure	$\Theta_{10} H_{20} \Theta_2$	$+27^0,2$ (30^0)	
—	—	—	—		
Lauryl	$\Theta_{12} H_{23} \Theta$	Laurinsäure	$\Theta_{12} H_{24} \Theta_2$	$+ 43^0,6$	
—	—	—	—		
Myristyl	$\Theta_{14} H_{27} \Theta$	Myristinsäure	$\Theta_{14} H_{28} \Theta_2$	$+ 53^0,8$	
—	—	—	—		
Palmyl	$\Theta_{16} H_{31} \Theta$	Palmitinsäure	$\Theta_{16} H_{32} \Theta_2$	$+ 62^0$	
Margaryl	$\Theta_{17} H_{33} \Theta$	Margarinsäure	$\Theta_{17} H_{34} \Theta_2$	$+ 59^0,9$ (?)	
Stearyl	$\Theta_{18} H_{35} \Theta$	Stearinsäure	$\Theta_{18} H_{36} \Theta_2$	$+ 69^0,2$	
—	—	—	—		
Arachyl	$\Theta_{20} H_{39} \Theta$	Arachinsäure	$\Theta_{20} H_{40} \Theta_2$	$+ 75^0$	
—	—	—	—		
Behenyl	$\Theta_{22} H_{43} \Theta$	Behensäure	$\Theta_{22} H_{44} \Theta_2$	$+ 76^0$	
=	=	=	=		
Cerotyl	$\Theta_{27} H_{53} \Theta$	Cerotinsäure	$\Theta_{27} H_{54} \Theta_2$	$+ 78^0$	
=	=	=	=		
Melissyl	$\Theta_{30} H_{59} \Theta$	Melissinsäure	$\Theta_{30} H_{60} \Theta_2$	$+ 88^0$	

Die Tabelle enthält ausser den Namen und Formeln der fetten Säu- 829.
ren (und der von der Typentheorie in ihnen angenommenen Radicale) noch die durch Beobachtung gefundenen Schmelzpunkte und Siedepunkte.

Man sieht, dass die Schmelzpunkte im Allgemeinen um so höher liegen, je mehr Atome das Säuremolecül enthält. So zwar, dass die Anfangsglieder der Reihe, bis zur Pelargonsäure, bei gewöhnlicher Temperatur flüssig sind, während die weiteren Glieder, also die fetten Säuren von höherem Moleculargewicht bei gewöhnlicher Temperatur fest sind. Für diese letzteren steigt der Schmelzpunkt im Allgemeinen mit dem Moleculargewicht; derselben Zusammensetzungsdifferenz entspricht aber nicht dieselbe Differenz der Schmelzpunkte. Eine bemerkenswerthe Anomalie zeigen die beiden ersten Glieder der Reihe, insofern sie bis zu weit höheren Temperaturen fest bleiben als die folgenden (vgl. §. 481).

Die Siedepunkte der fetten Säuren steigen stetig mit zunehmendem Moleculargewicht und es entspricht derselben Zusammensetzungsdifferenz (ΘH_2) annähernd die Siedepunktsdifferenz $= 19^0$ (vgl. §. 477).

Bemerkenswerth ist ferner, dass die fetten Säuren in Wasser um so weniger löslich sind, je höher ihr Moleculargewicht ist. Während die ersten Glieder der Reihe sich mit Wasser in jedem Verhältniss mischen, löst sich die Valeriansäure in 30, die Capronsäure in 96 Theilen Wasser; die höheren fetten Säuren endlich sind in Wasser völlig unlöslich.

In der nachfolgenden Einzelbeschreibung sind die *Ameisensäure* und *Essigsäure* mit allen ihren Abkömmlingen ausführlich abgehandelt.

Für die übrigen der Gruppe zugehörigen Körper hat man sich darauf beschränkt, alle bis jetzt bekannten Verbindungen übersichtlich zusammenzustellen. Man hat die wichtigsten physikalischen Eigenschaften und einige historische Notizen beigefügt; in Betreff der Bildung, Darstellung und der chemischen Zersetzungen dagegen sind weitere Thatsachen nur beigefügt worden, wenn sie besonderes Interesse darbieten.

Ameisensäure.

[Radical: Formyl $= \Theta\overset{\prime}{H}\Theta$].

830. Wenn man die bis jetzt bekannten von der Ameisensäure sich herleitenden Verbindungen vergleicht mit den Gruppen von Verbindungen, deren Darstellung für andere Radicale der Form: $\Theta_n H_{2n-1}\Theta$ gelungen ist (§. 902), so überzeugt man sich leicht, dass die meisten der diesen Gruppen entsprechenden Verbindungen für die Ameisensäure bis jetzt nicht bekannt sind.

Man sieht zunächst, dass ein *Aceton* der Ameisensäure nicht möglich ist; es wäre identisch mit dem Aldehyd. Aber auch der *Aldehyd*, das *Chlorid*, das *Anhydrid* und das *Amid* der Ameisensäure sind bis jetzt unbekannt. Bei Oxydation von Methylalkohol hat man z. B. niemals die Bildung des Formylaldehyds beobachtet, man erhält stets

direct Ameisensäure; bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Ameisensäure erhält man statt des Formylchlorids ($\Theta H\Theta . Cl$) dessen Zersetzungsproducte: Kohlenoxyd und Salzsäure: ($\Theta\Theta + HCl$); bei Einwirkung von Ammoniak auf Ameisensäureäther erhält man statt des Formylamid's ameisensaures Ammoniak und Alkohol. [Man kennt indess ein von dem Formylamid sich ableitendes Phenylformylamid oder Formanilid].

Die einzigen bekannten Formylverbindungen sind demnach: die Ameisensäure, ihre Salze und ihre Aetherarten.

Ameisensäure, Formylsäure $= \Theta H_2\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta \acute{H} \Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. Die Ameisensäure wurde von Sam. Fischer (1760) und von Marggraf beobachtet, von Berzelius, Göbel, Döbereiner und Liebig untersucht. 831.

Sie findet sich fertig gebildet in den Ameisen und zwar in solcher Menge, dass diese Thiere auf Lakmuspapier ihren Weg als rothe Linie bezeichnen *). Man hat sie ferner in den Processionsraupen (Bombyx processionea) und in den Brennnesseln (Urtica urens und dioica), in verwesenden Fichtennadeln etc. nachgewiesen.

Sie entsteht sehr häufig als Zersetzungsproduct, namentlich bei Oxydation von Zucker, Stärkmehl, Gummi, eiweissartigen Substanzen etc.

Synthetisch kann die Ameisensäure durch längeres Erwärmen von Kohlenoxyd mit Kalihydrat auf 100° dargestellt werden. (Berthelot **) vgl. §. 795).

Als Product einfacher Reactionen entsteht sie ferner bei Oxydation von Methylalkohol (§. 630); bei Zersetzung von Chloroform, Bromoform, Jodoform (§. 823); beim Erhitzen von Oxalsäure und bei Zersetzung der Blausäure (§. 525). — Die letztere Reaction ist desshalb von besonderem Interesse, weil sie deutlich zeigt, dass die Blausäure, die früher (§. 525) als Wasserstoffverbindung des Radicals Cyan beschrieben wurde, das Nitril der Ameisensäure ist.

Darstellung. Man bereitete die Ameisensäure früher durch Destillation der Ameisen mit Wasser. Bessere Ausbeute gibt die Destillation von Stärke (10 Th.) mit Braunstein (37 Th.), Schwefelsäure (30 Th.) und Wasser (30 Th.) ***). Am zweckmässigsten ist die von Berthelot †) angegebene Methode. 832.

Man erhitzt gleiche Mengen krystallisirter Oxalsäure und Glycerin in einer

*) Die Ameisen spritzen im gereizten Zustand Ameisensäure aus. Blickt man horizontal über einen frisch zerstörten Ameisenhaufen hin, so sieht man einen förmlichen Regen kleiner Tröpfchen sich erheben, die aus sehr concentrirter stark ätzender Ameisensäure bestehen.

**) Ann. Chem. Pharm. XCVII. 125.

***) ibid. XVII. 69.

†) ibid. XCVIII. 139.

Retorte auf etwa 110°, bis alle Entwicklung von Kohlensäure aufgehört hat. Man setzt dann Wasser zu und destillirt eine der zugesetzten Wassermenge gleiche Menge Flüssigkeit ab. Man wiederholt dieses Zusetzen von Wasser und Abdestilliren so lange als noch Ameisensäure überdestillirt. (Auf 1 Kilogr. Oxalsäure müssen 6—7 Liter Flüssigkeit abdestillirt werden, man erhält dann sehr nahe die der Theorie nach mögliche Menge Ameisensäure). Das rückständige Glycerin kann zu neuen Darstellungen verwendet werden. Der Vorgang bei dieser Darstellung ist wahrscheinlich folgender. Es entsteht zunächst, unter Entweichen von Kohlensäure ein Glycerid der Ameisensäure, beim Kochen mit Wasser wird dieses Glycerid zersetzt in Glycerin und Ameisensäure.

Trockne Ameisensäure (Ameisensäurehydrat) erhält man am zweckmässigsten durch Zersetzen des ameisensauren Blei's mit Schwefelwasserstoff.

Man nimmt diese Operation in einer tubulirten Retorte vor, die man im Wasserbad erhitzt. Das Product wird durch Rectification über ameisensaures Blei vom gelösten Schwefelwasserstoff gereinigt.

Bei dieser Darstellung entsteht häufig ein weisser krystallirender, knoblauchartig riechender Körper, der in etwas grösseren Mengen erhalten wird, wenn man das ameisensaure Blei während des Ueberleitens von Schwefelwasserstoff auf 200°—300° erhitzt. Limpricht hält diese Substanz für Thioformylsäure = $\text{ЄH}_4\text{ӨS}$; d. h. für Ameisensäure, in welcher die Hälfte des Sauerstoffs durch Schwefel ersetzt ist.

833. Eigenschaften. Das Ameisensäurehydrat ist eine wasserhelle Flüssigkeit von stechendem Geruch und stark saurem Geschmack; es erzeugt auf der Haut Blasen. Sp. Gew. 1,2353. — Der Dampf ist brennbar. Die Ameisensäure zerfällt beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Wasser. Man hat:

Ameisensäure.

$$\text{ЄH}_2\text{Ө}_2 = \text{ЄӨ} + \text{H}_2\text{Ө}$$

Durch Chlor wird sie in Salzsäure und Kohlensäure zersetzt:

$$\text{ЄH}_2\text{Ө}_2 + \text{Cl}_2 = \text{ЄӨ}_2 + 2\,\text{HCl}$$

Oxydirende Substanzen verwandeln sie leicht in Kohlensäure und Wasser.

Die Ameisensäure reducirt daher beim Kochen salpetersaures Silberoxyd und salpetersaures Quecksilberoxyd unter Abscheidung von Metall. Da bei der Zersetzung Gasentwicklung stattfindet, so scheidet sich das metallische Silber nicht als Spiegel aus (wie bei Aldehyd), sondern als graues Pulver. Quecksilberchloridlösung wrd von Ameisensäure reducirt unter Bildung von Quecksilberchlorür. Diese Reductionen hönnen zur Erkennung der Ameisensäure benutzt werden; noch charakteristischer ist das nachher zu erwähnende Verhalten der bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ameisensäure entstehenden Quecksilbersalze

Durch Erhitzen ameisensaurer Salze mit überschüssigem Alkali (am

besten Barythydrat) wird unter Wasserstoffentwicklung oxalsaures Salz erzeugt. Man hat:

Ameisensäure.		Oxalsäure.		
$2\,\Theta H_2\Theta_2$	$=$	$\Theta_2H_2\Theta_4$	$+$	H_2

Ameisensaure Salze. Die Ameisensäure ist eine einbasische Säure, sie bildet indess einige übersaure Salze *), die jedoch weniger leicht rein erhalten werden als die entsprechenden essigsauren Salze. 834.
Man kennt das saure Kali- und das saure Natronsalz: $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta H_2\Theta_2$.
Alle ameisensauren Salze sind in Wasser leicht löslich; am schwerlöslichsten sind das Bleisalz (36 Th.) und das Quecksilberoxydulsalz (520 Th. Wasser). Das Bleisalz wird dieser geringen Löslichkeit wegen in Form weisser Krystallnadeln gefällt, wenn man einer Lösung von essigsaurem Blei Ameisensäure oder ein ameisensaures Salz zusetzt; es kann bisweilen zur Trennung der Ameisensäure von der Essigsäure verwendet werden.

Das Ameisensäure-Ammoniak ist krystallisirbar. Es zerfällt bei raschem Erhitzen in Blausäure und Wasser:

Ameisens. Ammoniak. Cyanwasserstoff.

$$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ NH_4\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \Theta NH_5\Theta_2 \quad = \quad \Theta NH \quad + \quad 2\,H_2\Theta$$

Umgekehrt gibt Cyanwasserstoff, wie früher erwähnt (§. 525), unter Aufnahme von Wasser ameisensaures Ammoniak. Beide Reactionen charakterisiren die Blausäure als Nitril der Ameisensäure (Formonitril).

Die krystallisirten ameisensauren Salze **) enthalten bisweilen Krystallwasser. Z. B.:

	Aequivalentformeln.	Atomistische Molecularformeln.
Ameisensaures Natron	$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$;	$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$
Ameisensaures Strontian	$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ Sr\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$;	$\left.\begin{matrix}(\Theta H\Theta)_2\\ \overset{\prime\prime}{Sr}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2H_2\Theta$
Ameisensaurer Zink	$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ Zn\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$;	$\left.\begin{matrix}(\Theta H\Theta)_2\\ \overset{\prime\prime}{Zn}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2H_2\Theta$

Besondere Erwähnung verdienen die Quecksilbersalze der Ameisensäure. Schüttelt man wässrige Ameisensäure mit Quecksilberoxyd, so

*) Bineau, Ann. Chem. Pharm. LXIV. 320. vgl. Heintz, ibid. C. 371.
**) Vgl. Jahresber. 1859. 323.

entsteht eine klare Lösung, welche ameisensaures Quecksilberoxyd enthält. Bei gelindem Erwärmen (und selbst in der Kälte nach einiger Zeit) erstarrt diese Lösung zu einem Brei weisser Krystallblättchen von ameisensaurem Quecksilberoxydul, während Kohlensäure entweicht. Erhitzt man bis zum Sieden, oder lässt man längere Zeit stehen, so scheidet sich unter weiterer Entwicklung von Kohlensäure metallisches Quecksilber aus. Man hat:

Ameisensaures Quecksilberoxyd. — Ameisensaures Quecksilberoxydul. — Ameisensäure.

$$2\left.\begin{matrix}(\Theta H\Theta)_2\\ \overset{''}{Hg}\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}(\Theta H\Theta)_2\\ \overset{''}{(Hg_2)}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta\Theta_2$$

Ameisensaures Quecksilberoxydul. — Quecksilber. — Ameisensäure.

$$\left.\begin{matrix}(\Theta H\Theta)_2\\ \overset{''}{(Hg_2)}\end{matrix}\right\}\Theta_2 = 2\,Hg + \Theta H_2\Theta_2 + \Theta\Theta_2.$$

835. **Aetherarten der Ameisensäure.** Man kennt bis jetzt:

Ameisensäure-Methyläther $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$

Ameisensäure-Aethyläther $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$

Ameisensäure-Amyläther $\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$

Der erstere wird bei Destillation von ameisensaurem Natron mit Schwefelsäure-Methyläther, die beiden anderen durch Destillation von ameisensaurem Natron (7 Th.) mit einem Gemenge von Aethylalkohol (6 Th.) und Schwefelsäure (10 Th.) oder mit einem Gemenge von Amylalkohol (7 Th.) und Schwefelsäure (6 Th.) erhalten. Die physikalischen Eigenschaften dieser Aetherarten sind §. 906 mitgetheilt.

Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerfällt der Ameisensäure-Aethyläther in Aethylschwefelsäure und Kohlenoxyd:

Ameisensäure-Aethyläther. — Aethylschwefelsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + S\Theta_4H_2 = S\Theta_4\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right. + \Theta\Theta + H_2\Theta.$$

Substitutionsproducte der Ameisensäure und ihrer Aetherarten.

836. Man kennt bis jetzt keine Substitutionsproducte der Ameisensäure. Bei Einwirkung von Chlor zerfällt die Ameisensäure, wie schon erwähnt, in Kohlensäure und Salzsäure.

Körper, die als Aetherarten der einfach gechlorten Ameisensäure betrachtet werden können, entstehen bei Einwirkung von Carbonylchlorid $= \Theta\Theta Cl_2$ (Phosgen) auf Alkohole:

Chlorameisen-methyläther.	Chlorameisen-äthyläther.	Chlorameisen-amyläther.
$\left.\begin{matrix}\Theta Cl\Theta \\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta Cl\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta Cl\Theta \\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$

Diese Substanzen können andererseits (vgl. §. 797) betrachtet werden, als:

Chlorkohlensäure-methyläther.	Chorkohlensäure-äthyläther.	Chlorkohlensäure-amyläther.
$\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta} \\ \Theta H_3\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl \\ \Theta\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta} \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl \\ \Theta\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta} \\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl \\ \Theta\end{matrix}\right.$

Die letzteren Formeln drücken die Bildungs- und Zersetzungsweisen dieser Aetherarten aus. Die ersteren zeigen nur die Analogie mit den Aethern der Monochloressigsäure, denn man hat diese Körper bis jetzt weder aus Ameisensäure erhalten, noch in Ameisensäure übergeführt, was indess wahrscheinlich durch Einwirkung von Zink oder Natriumamalgam gelingen wird (vgl. Carbonylverbindungen).

Perchlorameisenmethyläther $= \left.\begin{matrix}\Theta Cl\Theta \\ \Theta Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta_2Cl_4\Theta_2$, ist von Cahours *) durch Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht auf Ameisensäuremethyläther erhalten worden. Es ist eine stechend riechende, bei 180°—185° siedende Flüssigkeit.

Er ist isomer mit Carbonylchlorid (Phosgen) und geht in der That beim Durchleiten seiner Dämpfe durch ein auf 350° erhitztes Rohr fast vollständig in dieses über:

$$\Theta_2Cl_4\Theta_2 = 2\,\Theta\Theta Cl_2.$$

Er bildet mit Weingeist Chlorkohlensäureäthyläther (siehe oben) verhält sich also, als ob er das mit ihm isomere Carbonylchlorid wäre. Wässriges Ammoniak wird von dem Aether mit Heftigkeit zersetzt, unter Bildung von Thichloracetamid und Salmiak. Diese Reaction ist leicht erklärlich, wenn man bedenkt, dass der Perchlorameisenmethyläther dieselbe Zusammensetzung hat, wie völlig gechlorte Essigsäure, d. h. wie Unterchlorigsäure-Trichloressigsäure. Man hat:

$$\left.\begin{matrix}\Theta Cl\Theta \\ \Theta Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta = \Theta_2Cl_4\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta$$

*) Ann. Chem. Pharm. LXIV. 315.

Die Reaction ist dann folgende:

$$N\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2Cl_3\Theta \\ Cl \end{matrix}\right\}\Theta \;=\; \overset{\text{Trichloracetamid.}}{N\left\{\begin{matrix} \Theta_2Cl_3\Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right.} \;+\; \overset{\text{Unterchlorige Säure.}}{\left.\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\}\Theta}$$

und die unterchlorige Säure zersetzt gleichzeitig Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff und Bildung von Salmiak.

Durch Einwirkung von Chlor auf Ameisensäureäthyläther haben Malaguti *) und Cloez **) zwei Substitutionsproducte erhalten:

zweifach gechlorter Ameisensäureäthyläther $\Theta_3H_5Cl_2\Theta_2$

völlig gechlorter Ameisensäureäthyläther $\Theta_3 \; Cl_6\Theta_2$

Beide sind nicht ohne Zersetzung destillirbar; der letztere ist identisch mit Perchloressigsäuremethyläther (§. 879). Er zerfällt beim Durchleiten seines Dampfes durch ein schwachglühendes Porzellanrohr in Trichloracetylchlorid (§. 884) und Carbonylchlorid:

$$\overset{\text{Prochlorameisenäthyläther.}}{\left.\begin{matrix} \Theta Cl\Theta \\ \Theta_2Cl_5 \end{matrix}\right\}\Theta} \;=\; \Theta_3Cl_6\Theta_2 \;=\; \overset{\text{Trichloracetylchlorid.}}{\Theta_2Cl_4\Theta} \;+\; \Theta\Theta Cl_2$$

Durch Wasser oder Alkalien wird er zerlegt unter Bildung von Trichloressigsäure:

$$\left.\begin{matrix} \Theta Cl\Theta \\ \Theta_2Cl_5 \end{matrix}\right\}\Theta \;+\; 2H_2\Theta \;=\; \overset{\text{Trichloressigsäure.}}{\left.\begin{matrix} \Theta_2Cl_3\Theta \\ H \end{matrix}\right\}\Theta} \;+\; \Theta\Theta_2 \;+\; 3HCl.$$

Mit Alkohol liefert er: Trichloressigsäureäthyläther neben Chlorkohlensäureäther (Chlorameisensäureäther, siehe oben):

$$\left.\begin{matrix} \Theta Cl\Theta \\ \Theta_2Cl_5 \end{matrix}\right\}\Theta \;+\; 2\left.\begin{matrix} \Theta_2H_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \;=\; \overset{\text{Chlorkohlensäureäther.}}{\left.\begin{matrix} \Theta Cl\Theta \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta} \;+\; \overset{\text{Trichloressigäther.}}{\left.\begin{matrix} \Theta_2Cl_3\Theta \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\}\Theta} \;+\; 2HCl$$

Bei Einwirkung von wässrigem Ammoniak entsteht Trichloracetamid:

$$\left.\begin{matrix} \Theta Cl\Theta \\ \Theta_2Cl_5 \end{matrix}\right\}\Theta \;+\; NH_3 \;=\; \overset{\text{Trichloracetamid.}}{N\left\{\begin{matrix} \Theta_2Cl_3\Theta \\ H \\ H \end{matrix}\right.} \;+\; \Theta\Theta Cl_2 \;+\; HCl.$$

*) Ann. Chem. Pharm. XXXII. 39.

**) ibid. LX. 259.

Die im Vorhergehenden besprochenen völlig gechlorten Aetherarten der Ameisensäure bieten in theoretischer Beziehung ein besonderes Interesse dar, weil ihr Verhalten deutlich zeigt, wie durch den Einfluss der individuellen Natur der in eine Verbindung eintretenden Elemente der chemische Charakter der Verbindung geändert werden kann (vgl. Perchloräthyläther §. 689.

Die Bildung von Trichloracetamid aus Perchlorameisen-methyläther ist desshalb noch besonders interessant, weil aus Verbindungen der Methyl- und der Formylgruppe, aus Methylalkohol und Ameisensäure, die beide nur 1 At. Θ im Molecül enthalten, eine Verbindung entsteht, die 2 Atom Kohlenstoff im Molecül enthält und der Acetylgruppe zugehört, und die sogar in Essigsäure übergeführt werden kann. So dass also die erwähnte Reaction (seit 1846) ein Mittel an die Hand gibt, die Essigsäure synthetisch aus Ameisensäure und Holzgeist darzustellen.

Acetylverbindungen.

[Radical: Acetyl = $\Theta_2H_3\overset{\prime}{\Theta}$.]

Da die Acetylverbindungen in den allgemeinen Betrachtungen über die Verbindungen der einatomigen Säureradicale fast ausschliesslich als Beispiele benützt wurden, so kann hier in Bezug auf viele Bildungs- und Zersetzungsweisen auf das dort Mitgetheilte verwiesen werden (vgl. §§. 793 — 816). Eine Uebersicht der Verbindungen des Radicals Acetyl nach der Typentheorie ist §. 803 gegeben.

Aldehyd, Acetaldehyd = $\Theta_2H_4\Theta$. [Acetylhydrür = $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\overset{\prime}{\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}$]. 837.

Der Aldehyd wurde von Döbereiner 1821 durch Oxydation des Alkohols mittelst Platinmohr erhalten und als leichter Sauerstoffäther beschrieben (vgl. §. 847); Liebig *) stellte seine Zusammensetzung fest und untersuchte ihn genauer. Der Aldehyd entsteht, wie früher erwähnt, bei Oxydation des Alkohols und anderer Aethylverbindungen (vgl. §. 803) z. B. der Aethylschwefelsäure; bei trockner Destillation eines Gemisches von essigsaurem Salz mit ameisensaurem Salz (§. 804); durch Einwirkung von Chlorzink auf Glycol (§. 820); bei Zersetzung der Milchsäure durch oxydirende Substanzen oder durch den galvanischen Strom **) (§. 821), etc.

Darstellung. Man destillirt bei sehr gut abgekühlter Vorlage 2 Theile 80 procentigen Weingeist mit 3 Th. Braunstein, 3 Th. Schwefelsäure und 3 Th. Wasser, bis das Destillat 3 Th. beträgt und Lakmus zu röthen anfängt. Man rectificirt dieses Destillat 2 mal über gleichviel Chlorcalcium und stellt aus dem Product Aldehydammoniak dar, indem man es mit dem doppelten Volum Aether

*) Ann. Chem. Pharm. XIV. 133.

**) Kolbe, ibid. CXIII. 244.

mischt und Ammoniakgas einleitet (Liebig). — Man sättigt ein Gemisch von Alkohol mit 2 Th. Wasser unter Abkühlen mit Chlorgas, destillirt $^1/_{20}$ ab, rectificirt über Chlorcalcium und verfährt weiter wie oben (Liebig). — W. u. R. Rogers bringen 1 Th. saur. chromsaures Kali und 1 Th. Weingeist in eine Retorte und lassen $1^1/_3$ Th. Schwefelsäure tropfenweise zufliessen; das Destillat kann direct mit Aether gemischt und Ammoniak eingeleitet werden. — Städeler bringt 3 Th. chromsaures Kali, 4 Th. Schwefelsäure, 12 Th. Wasser und 3 Th. Alkohol in eine mit Kältemischung abgekühlte Retorte und entfernt dann die Kältemischung, worauf die Reaction von selbst eintritt. In der auf 50° erwärmten Vorlage verdichtet sich Wasser, während der aus der Vorlage entweichende Aldehyd in abgekühltem Aether aufgefangen wird.

Bei allen diesen Darstellungen bereitet man zunächst Aldehydammoniak. Um aus diesem den Aldehyd abzuscheiden, destillirt man die Lösung von 2 Th. Aldehydammoniak in 2 Th. Wasser mit einem Gemenge von 3 Th. Schwefelsäure und 4 Th. Wasser im Wasserbad und rectificirt das Product mehrmals über Chlorcalcium.

838. Eigenschaften. Der Aldehyd ist eine wasserhelle Flüssigkeit, von eigenthümlich betäubendem Geruch. Er siedet bei 20°; spec. Gew. 0.801 bei 0°. — Er mischt sich mit Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss. Er oxydirt sich leicht zu Essigsäure, schon durch den Sauerstoff der Luft, leichter durch oxydirende Substanzen.

Der Aldehyd reducirt daher aus Silbersalzen metallisches Silber, welches sich als spiegelnde Fläche an die Glaswand anlegt. Man setzt zur Ausführung dieser Reaction, die bisweilen zum Nachweis des Aldehyds benutzt werden kann, zu der den Aldehyd enthaltenden Flüssigkeit salpetersaures Silberoxyd und einen Tropfen Ammoniak und erwärmt gelinde.

Leitet man Aldehyddampf über glühenden Natronkalk, so wird unter Wasserstoffentwicklung essigsaures Natron gebildet (§. 805). Durch Erwärmen von Aldehyd mit wässrigem oder weingeistigem Kali entsteht eine gelbe oder rothbraune harzartige Materie, s. g. Aldehydharz, deren chemische Natur noch nicht erforscht ist.

839. Polymere Modificationen des Aldehyds. Der Aldehyd zeigt eine grosse Neigung durch moleculare Umlagerung in gleichzusammengesetzte Körper von verschiedenen Eigenschaften überzugehen. Man kennt drei aus dem Aldehyd entstehende polymere Modificationen.

1) Metaldehyd. Wenn Aldehyd in zugeschmolzenen Röhren aufbewahrt wird, so bilden sich glänzende, prismatische Krystalle, die in Wasser unlöslich sind und bei 120° sublimiren, ohne vorher zu schmelzen (Liebig) *). Dieselbe Modification entsteht (neben Paraldehyd), wenn man ein Gemenge von Aldehyd und Wasser, nach Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure oder Salpetersäure längere Zeit einer Temperatur unter 0° aussetzt (Weidenbusch) **). Der Metalde-

*) Ann. Chem. Pharm. XIV. 141.
**) ibid. LXVI. 155.

hyd geht beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren auf 180°—200° wieder in Aldehyd über.

2) Paraldehyd. Wird neben Metaldehyd nach der zuletzt angegebenen Methode erhalten. Er entsteht auch, wenn man Aldehyd mit schwefliger Säure sättigt und einige Tage stehen lässt (Geuther und Cartmell *). Man erhält ihn ferner durch Erhitzen von mit Cyan gesättigtem Aldehyd auf 100°, oder durch längeres Erhitzen von Aldehyd mit Jodäthyl auf 100° (Lieben). **)

Der Paraldehyd ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei + 12° erstarrt und bei 124° siedet; er ist in Wasser nur wenig löslich, mischt sich dagegen mit Aether. Beim Erwärmen mit wenig Schwefelsäure geht er wieder in Aldehyd über.

Der Paraldehyd hat nach seiner Dampfdichte (gefunden: 4,58; 4,71) die Molecularformel: $\Theta_6H_{12}\Theta_3 = 3\,\Theta_2H_4\Theta$ (vgl. §. 849).

Der von Fehling ***) durch Einwirkung von Winterkälte auf Aldehyd erhaltene Elaldehyd, der bei + 2° schmilzt und bei 94° siedet, scheint mit Paraldehyd identisch zu sein. Jedenfalls kommt ihm nach der Dampfdichte (gefunden: 4,51) dieselbe Molecularformel zu.

3) Acraldehyd †). Wenn Aldehyd mit Chlorzink erhitzt wird, so geht er zum Theil in diese polymere Modification über. Auch bei Einwirkung von Chlorzink auf Glycol entsteht diese Modification neben gewöhnlichem Aldehyd. Der Acraldehyd ist eine stechend riechende Flüssigkeit, die sich in Aether, Alkohol und Wasser löst und Silbersalze reducirt. Er siedet bei 110°. Seine Dampfdichte (gefunden: 2,877) führt zur Molecularformel: $\Theta_4H_8\Theta_2 = 2\,\Theta_2H_4\Theta$ (vgl. §. 849).

Mit dem Aldehyd ist ferner isomer das Aethylenoxyd (§. 966).

Verbindungen des Aldehyds. Kalium und Natrium lösen sich 840.
in Aldehyd unter Wasserstoffentwicklung auf. Die entstehenden Verbindungen sind noch nicht näher untersucht.

Aldehydammoniak ††). Der Aldehyd vereinigt sich direct mit Ammoniak zu einer krystallisirbaren Verbindung, die leicht durch Einleiten von Ammoniak in ein Gemisch von Aldehyd (selbst unreinem) mit Aether erhalten wird. Man kann diese Verbindung betrachten als Aldehyd, dessen typischer Wasserstoff durch Ammonium ersetzt ist, d. h.

*) Ann. Chem. Pharm. CXII. 16.

**) Sitzungsb. d. Wiener Akademie.

***) Ann. Chem. Pharm. XXVII. 319.

†) Wurtz, A. Bauer. Repert. de Chimie. 1860. 244.

††) Döbereiner, 1835. Liebig, Ann. Chem. Pharm. XIV. 133.

als Ammoniumacetylür; oder auch als dem Typus Ammoniumoxydhydrat zugehörige Verbindung des Radicals: $\overset{''}{C_2H_4}$ (vgl. §. 849).

$$\left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ NH_4 \end{matrix}\right\} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N \atop \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} \\ H \end{matrix}\right\} O$$

Das Aldehydammoniak krystallisirt in durchsichtigen Rhomboedern, die bei 70 — 80° schmelzen und bei 100° zum grossen Theil unverändert destilliren. Es löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol, noch weniger in Aether. Beim Aufbewahren färben sich die Krystalle, besonders wenn sie feucht sind, gelb; werden sie unter Aether aufbewahrt, so zerfliessen sie zu einem gelben Oel. Das Aldehydammoniak wird von Säuren leicht zersetzt unter Freiwerden von Aldehyd; es entwickelt aber mit Alkalien in der Kälte kein Ammoniak. Bei trockner Destillation liefert es eine eigenthümliche Base (§. 850).

Schwefligsaures Aldehydammoniak. Das Aldehydammoniak verbindet sich direct mit schwefliger Säure zu einer krystallisirbaren Verbindung: $C_2H_4O.NH_3.SO_2$, die sich leicht in Wasser löst und von Säuren in ihre Bestandtheile zerlegt wird (Redtenbacher) *). Diese Verbindung ist isomer mit Taurin.

Beim Erhitzen von schwefligsaurem Aldehydammoniak in einem zugeschmolzenen Rohr auf 150° oder auch bei Destillation mit Kalk entsteht neben andeien Producten eine flüchtige Base, die anfangs für Aethylamin gehalten, später aber als Dimethylamin erkannt wurde **) (§. 716.).

Eine beständigere Modification dieses schwefligsauren Aldehydammoniaks wird erhalten, wenn man auf das oben erwähnte braune zerflossene Aldehydammoniak schweflige Säure einwirken lässt (Petersen) ***).

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehydammoniak entsteht Thialdin (§. 843). — Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff erhält man Carbothialdin $= C_5H_{10}N_2S_2$ (vgl. bei Schwefelkohlenstoff). — Wird Aldehydammoniak mit Blausäure und Salzsäure zusammengebracht, so entsteht Hydrocyanaldin $= C_9H_{12}N_4$ und beim Erhitzen Alanin (= Lactaminsäure).

Der Aldehyd verbindet sich ferner direct mit sauren schwefligsauren Alkalien zu krystallisirbaren Verbindungen, die gerade wie die entsprechenden Verbindungen der andern Aldehyde, durch Schütteln von Aldehyd mit der Lösung des sauren schwefligsauren Salzes erhalten werden.

Die so dargestellte Ammoniakverbindung scheint wasserhaltig und von dem oben erwähnten schwefligsauren Aldehydammoniak verschieden zu sein.

*) Ann. Chem. Pharm. LXV. 40.
**) Gössmann, ibid. XCI. 122. — Petersen, ibid. CII. 317.
***) ibid. CII. 324.

Abkömmlinge des Aldehyds.

Der Aldehyd zeigt, bei Einwirkung verschiedener Substanzen, ein höchst eigenthümliches Verhalten. Je nach der Natur der einwirkenden Substanz erfolgt der Angriff auf das Aldehydmolecül bald von der einen, bald von der andern Seite. Bei einzelnen Reactionen wird zunächst der Wasserstoff (1 Atom) entzogen und durch andere Elemente vertreten; bei anderen ist der Sauerstoff zunächst der zersetzenden Wirkung ausgesetzt; bei einer dritten Gruppe von Zersetzungen löst sich gleichzeitig der Sauerstoff und 1 Atom Wasserstoff vom Aldehydmolecül los; bei noch anderen Reactionen endlich verbindet sich der Aldehyd direct mit der einwirkenden Substanz. 841.

I. Lässt man Chlor auf Aldehyd einwirken, indem man trocknen Aldehyd in einen mit Chlor gefüllten Ballon einträgt, so entsteht wesentlich Acetylchlorid *).

Aldehyd. Acetylchlorid.

$$\Theta_2H_3\Theta\,\boxed{H \quad\quad Cl}\,Cl = \Theta_2H_3\Theta.Cl + HCl$$

Der Aldehyd verhält sich also bei dieser Reaction wie das Hydrür des Radicals Acetyl ($= \Theta_2H_3\Theta$).

II. 1) Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrigen Aldehyd wird der Sauerstoff durch Schwefel ausgetauscht und es entsteht eine weisse, krystallisirte, in Alkohol und Aether lösliche, schon bei 45° sublimirende und knoblauchartig riechende Substanz: Der **Sulfaldehyd** $= \Theta_2H_4S$. 842.

Aldehyd. Sulfaldehyd.

$$\Theta_2H_4\,\boxed{\Theta \quad\quad S}\,H_2 = \Theta_2H_4S + H_2\Theta$$

Es wird bei dieser Einwirkung zunächst ein nach Knoblauch riechendes Oel gebildet ($6\,\Theta_2H_4S, H_2S$), das beim Erhitzen sich zersetzt mit Zurücklassung von krystallinisch erstarrendem Sulfaldehyd, und aus welchem Säuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung Sulfaldehyd ausscheiden **).

2) Setzt man zu einer Lösung von Aldehyd in Wasser Ammoniak und leitet dann Schwefelwasserstoff ein, so scheiden sich bald Krystalle einer schwefelhaltigen Base: Thialdin $= \Theta_6H_{13}NS_2$ aus. (Liebig und Wöhler) **). Man hat: 843.

3 Mol. Aldehyd. Thialdin.

$$3\,\Theta_2H_4\Theta + NH_3 + 2\,H_2S = \Theta_6H_{13}NS_2 + 3\,H_2\Theta$$

*) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. CII. 324. Jahresb. 1857. 345.

**) Weidenbusch, ibid. LXVI. 158.

***) Liebig und Wöhler, ibid. LXI. 1.

Dieselbe Verbindung entsteht auch, wenn auf das oben erwähnte, als Vereinigung von Schwefelwasserstoff mit Schwefelaldehyd zu betrachtende Oel, Ammoniak einwirkt. Man hat:

3 Mol. Schwefelaldehyd. Thialdin.

$$3\,\Theta_2H_4S \;+\; 2\,NH_3 \;=\; \Theta_6H_{13}NS_2 \;+\; \left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}S$$

Das Thialdin krystallisirt in wohlausgebildeten Krystallen, die bei 43° schmelzen, bei gewöhnlicher Temperatur allmälig sublimiren, mit Wasserdämpfen unverändert flüchtig sind, während sie beim Erhitzen für sich Zersetzung erleiden. Es ist in Wasser wenig löslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Das Thialdin bildet mit Säuren krystallisirbare Salze. Z. B.:

Salzsaures Thialdin.	Salpetersaures Thialdin.
$\Theta_6H_{13}NS_2 . HCl$	$\Theta_6H_{13}NS_2 . H\Theta_3N.$

Es bildet mit Metallsalzen Niederschläge, die sich meist allmälig zersetzen, indem Schwefelmetall, ein Ammoniaksalz und Aldehyd gebildet wird.

Durch Einwirkung von Methyljodid, Aethyljodid oder Amyljodid kann 1 At. Wasserstoff des Thialdins durch ein Alkoholradical ersetzt werden (Hofmann) *). Man erhält so z. B. das:

Methylthialdinjodid.

$$\Theta_6H_{12}(\Theta H_3)NS_2 . HJ.$$

Lässt man auf dieses Salz Silberoxyd einwirken, so entsteht augenblicklich Jodsilber und gleich darauf, unter Zersetzung der Base: Schwefelsilber, Aldehyd, Ammoniak und Tetramethylammoniumoxydhydrat.

Durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf Aldehydammoniak wird eine dem Thialdin entsprechende Selenverbindung, das Selenaldin $= \Theta_6H_{13}NSe_2$ erhalten. (Liebig und Wöhler).

844. 3) Phosphorsuperchlorid wirkt auf Aldehyd unter Wärmeentwicklung ein **).

Aldehyd. Aethylidenchlorid.

$$\Theta_2H_4\,\boxed{\Theta\quad}\diagdown\boxed{\quad Cl_2}\,Cl_3P \;=\; \Theta_2H_4Cl \;+\; P\Theta Cl_3$$

Das Product (Aethylidenchlorid) siedet bei 60°; es ist, nach Beilstein ***), identisch mit Monochloräthylchlorid (§. 690), aber verschieden von dem isomeren Aethylenchlorid (§. 953).

4) Phosphorsuperbromid wirkt in derselben Weise wie die entsprechende Chlorverbindung. Es entsteht: Aethylidenbromid $= \Theta_2H_4Br_2$, eine gelbe in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die schon bei geringer Tem-

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CIII. 93.

**) Wurtz — Geuther, ibid. CV. 321. — Jahresb. 1858. 288.

***) Ann. Chem. Pharm. CIII. 110. — Jahresb. 1859. 330.

peraturerhöhung unter steter Entwicklung von Bromwasserstoffdämpfen zersetzt wird *).

5) Salzsäuregas wird von reinem Aldehyd absorbirt, es entsteht: 845.
Aethylidenoxychlorid $= \Theta_4H_8\Theta Cl_2 = \left.\begin{matrix} \Theta_2H_4.\Theta \\ \Theta_2H_4.Cl_2 \end{matrix}\right\}$, das bei 116°—117° siedet (Lieben) **). Die Reaction erfolgt nach dem Schema:

2 Mol. Aldehyd.	2 Mol. Salzsäure.		Aethyliden-oxychlorid.	
$\begin{matrix} \Theta_2H_4\,\Theta \\ \Theta_2H_4\,\Theta \end{matrix}$	$Cl_2 \;H_2$	=	$\left.\begin{matrix} \Theta_2H_4.\Theta \\ \Theta_2H_4.Cl_2 \end{matrix}\right\}$	$+ \; H_2\Theta$

6) Nach Geuther u. Cartmell ***) geht der Bildung des Aethylidenoxychlorid's, die Bildung eines Körpers voraus, der die Zusammensetzung: $\Theta_5H_{12}\Theta_2Cl_2 = \left.\begin{matrix} \Theta_2H_4.\Theta \\ \Theta_2H_4.\Theta \\ \Theta_2H_4.Cl_2 \end{matrix}\right\}$ besitzt, und der leicht (z. B. wenn durch die auf 60° — 80° erhitzte Substanz Kohlensäure geleitet wird) in Aldehyd und Aethylidenoxychlorid zerfällt.

7) Leitet man durch ein Gemenge von Aldehyd mit abs. Alkohol trocknes Salzsäuregas, so entsteht eine bei 95—100° siedende Verbindung von der Zusammensetzung †): $\Theta_4H_9\Theta Cl = \left.\begin{matrix} \Theta_2H_4.\Theta \\ \Theta_2H_5.Cl \end{matrix}\right\}$; die als eine Vereinigung von Aldehyd mit Aethylchlorid betrachtet werden kann.

8) Erhitzt man Aldehyd mit Acetylchlorid im Wasserbad, so 846.
verbinden sich beide und es entsteht: $\Theta_4H_7\Theta_2Cl = \left.\begin{matrix} \Theta_2H_4\;.\Theta \\ \Theta_2H_3\Theta.Cl \end{matrix}\right\}$ ††).

Dieselbe Verbindung wird auch (neben Acetylchlorid §. 859) erhalten, wenn Chlor auf Aldehyd einwirkt †††). Sie siedet bei 120 — 124° und wird von Alkalien und von heissem Wasser zersetzt zu: Aldehyd, Essigsäure und Salzsäure.

9) Wird Essigsäureanhydrid (§. 862) mit Aldehyd auf 180° erhitzt, so treten beide Körper direct zusammen und bilden eine bei 168°,8 siedende Flüssigkeit, von der Zusammensetzung *): $\Theta_6H_{10}\Theta_4 = \left.\begin{matrix} \Theta_2H_4\;.\;\Theta \\ \left.\begin{matrix} \Theta_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_3\Theta \end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right\}$.

*) Wurtz u. Frapolli, Ann. Chem. Pharm. CVIII. 223. — Jahresber. 1858. 290.

**) Ann. Chem Pharm. CVI. 336. — Jahresber. 1858. 291.

***) ibid. CXII. 1. — ibid. 1859. 335.

†) Wurtz u. Frapolli, loc. cit.

††) Simpson, Ann. Chem. Pharm CIX. 156. Jahresb. 1858. 293.

†††) Wurtz, loc. cit. S. 553.

*) Geuther, Ann. Chem. Pharm. CVI. 249. — Jahresb. 1858. 292.

847. An die zuletzt beschriebenen Körper schliesst sich eine schon seit länger bekannte Substanz an. Das:

$$\text{Acetal} = \Theta_6H_{14}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4.\Theta \\ \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right\}.$$

Das Acetal wurde von Döbereiner als Product der Oxydation des Alkohols durch Platinmohr entdeckt und als schwerer Sauerstoffäther beschrieben; es wurde dann von Liebig *), von Stas **) und zuletzt von Wurtz ***) genauer untersucht. Man erhält es durch Oxydation des Alkohols; am zweckmässigsten, indem man Alkohol mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt (Verhältnisse wie bei der Darstellung des Aldehyds nach Liebig § 837) und den über 60° siedenden Theil durch Chlorcalcium, Kalilauge und fractionirte Destillation reinigt.

Das Acetal siedet bei 104°, es löst sich in 18 Th. Wasser von 25° und ist mit Alkohol und Aether mischbar. Bei Einwirkung von Salzsäure liefert es Aethylchlorid und charakterisirt sich so als eine Aethylverbindung.

Wird ein Gemenge von Aethylalkohol und Methylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, so erhält man ausser Acetal noch zwei dem Acetal ähnliche Substanzen: Das Dimethyl-acetal (Sied. 55°) und das Methyl-äthyl-acetal †) (Siedep. 85). Man hat:

Dimethylacetal.	Methyläthylacetal.	Diäthylacetal (Acetal).
$\begin{matrix}\Theta_2H_4.\Theta \\ \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta_2H_4.\Theta \\ \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\Theta_2H_4.\Theta \\ \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$

Das Acetal (Diäthylacetal) zerfällt bei manchen Zersetzungen in Aldehyd und eine Aethylverbindung und es kann umgekehrt aus Aldehyd und einer Aethylverbindung künstlich erhalten werden.

So entsteht z. B. bei längerem Erhitzen von Acetal mit Essigsäurehydrat auf 150—200°, Aldehyd und Essigsäureäthyläther ††):

*) Ann. Chem. Pharm. V. 27.

**) ibid. LXIV. 322.

***) ibid. C. 116.

†) Eine andere dem Acetal wahrscheinlich entsprechende Verbindung, die sich aus dem Methylalkohol herleitet und durch Destillation von Methylalkohol mit Braunstein und Schwefelsäure erhalten wird, ist das Methylal = $\Theta_3H_8\Theta_2 = \begin{matrix}\Theta H_2.\Theta \\ \left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$; Siedep. 42°. Das s. g. Formomethylal ist nach Malaguti ein Gemenge von Ameisensäuremethyläther und Methylal. [Vgl. Kane, Ann. Chem. Pharm. XIX. 175; Dumas, ibid. XXVII. 135; Malaguti, ibid. XXXII. 55.]

††) Hofacker u. Beilstein, Ann. Chem. Pharm. CXII. 239. — Jahresb. 1859. 331.

Acetal.		Essigsäure.		Aldehyd.		Essigäther.		
$\begin{matrix}\Theta_2H_4.\Theta\\ \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	+	$2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\Theta_2H_4\Theta$	+	$2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$H_2\Theta$

Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Acetal entsteht: Aethylchlorid, Phosphoroxychlorid und wahrscheinlich auch Aethylidenchlorid *). Umgekehrt kann nach Wurtz und Frapolli **) Acetal erhalten werden, wenn Aethylidenbromid (§. 844) auf Natriumäthylat, oder auch wenn Aldehydäthylchlorid (§. 845) auf Natriumäthylat einwirkt. Man hat:

Aethylidenbromid.		Natriumäthylat.		Acetal.		
$\Theta_2H_4Br_2$	+	$2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\begin{matrix}\Theta_2H_4.\Theta\\ \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	+	2 NaBr.
Aldehydäthylchlorid.						
$\begin{matrix}\Theta_2H_4.\Theta\\ \Theta_2H_5.Cl\end{matrix}$	+	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\begin{matrix}\Theta_2H_4.\Theta\\ \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	+	NaCl.

Bei allen im Vorhergehenden zusammengestellten Reactionen verhält sich der Aldehyd wie ein Oxyd des zweiatomigen Radicals: Θ_2H_4; also entsprechend der Formel: $\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta$. — Es werden später, gelegentlich des Glycols, Verbindungen beschrieben werden, die mit den oben besprochenen Abkömmlingen des Aldehyds isomer, d. h. die bei gleicher Zusammensetzung in den Eigenschaften verschieden sind (§. 939). 848.

Zu denjenigen Abkömmlingen des Aldehyds, deren Bildung durch Annahme des zweiatomigen Radicals: Θ_2H_4 in einfacher Weise gedeutet werden können, gehören noch das oben (§. 840) beschriebene Aldehydammoniak, die bei Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd entstehende Trigensäure (vgl. Amide der Kohlensäure) und das bei Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Aldehydammoniak entstehende Carbothialdin.

Im Folgenden sind die oben beschriebenen Abkömmlinge des Aldehyds nochmals zusammengestellt ***). 849.

*) Beilstein, ibid. CXII. 240.

**) loco cit. S. 555.

***) Das Aldehydammoniak, das Thialdin, das Carbothialdin und die Trigensäure können durch entsprechende Formeln dargestellt werden:

Aldehydammoniak.	Thialdin.	Carbothialdin.	Trigensäure.
$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right\}\Theta_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right\}N_2\\ \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta S}\end{matrix}\right\}S\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ H_3\end{matrix}\right\}N_3.$

Aldehyd.	Aethylidenchlorid.	Aethylidenbromid.		
$\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.Cl_2$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.Br_2$		Typus: $H_2\Theta$ oder $2HCl$
	Aldehydäthylchlorid.	Aldehydacetylchlorid.		
	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ Cl\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_5}\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ Cl\end{matrix}$		Typus: $H_2\Theta + HCl$
Acraldehyd *).	Acetal.	Aldehydacetylanhydrid.	Aldehydäthylidenchlorid.	
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ (\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ (\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ Cl_2\end{matrix}$	Typus: $2H_2\Theta$ oder $H_2\Theta + 2HCl$
Paraldehyd **).	Acetoäthylnitrit ***).		Dialdehydäthylidenchlorid.	
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ (N\Theta_2)_2\\ (\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ \Theta\end{matrix}$		$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \Theta\\ Cl_2\end{matrix}$	Typus: $3H_2\Theta$ oder $2H_2\Theta +$ $2HCl$

850. III. Es sind jetzt noch diejenigen Metamorphosen des Aldehyds zu besprechen, bei welchen nur die Atomgruppe: Θ_2H_3 unangegriffen bleibt.

1) Lässt man Carbonylchlorid (Phosgen) auf dampfförmigen Aldehyd einwirken, so entsteht Salzsäure, Kohlensäure und eine bei 45° siedende Flüssigkeit, welche beim Abkühlen zu Krystallblättchen erstarrt, die bei etwa 0° schmelzen. Diese Verbindung wird von Harnitz-Harnitzky †) als Chloraceten bezeichnet: Θ_2H_3Cl. Sie ist isomer mit Monochloräthylen (§. 949). Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung:

Aldehyd.		Carbonylchlorid.		Chloraceten.				
$\Theta_2H_4\Theta$	+	$\Theta\Theta Cl_2$	=	Θ_2H_3Cl	+	$\Theta\Theta_2$	+	HCl

*) Vgl. §. 839. 3.

**) Vgl. 839. 2.

***) Das Acetoäthylnitrat wurde von Nadler (Ann. Chem. Pharm. CXVI. 173) durch Destillation von äthylschwefelsaurem Kali mit Salpeter erhalten, es siedet bei 82 — 86°, reducirt Silbersalze und gibt mit weingeistiger Kalilauge Aldehydharz. Es kann als Addition von Aldehyd mit 2 Mol. Salpetersäureäther betrachtet werden.

Aldehyd.		Salpetersäureäther.		Acetoäthylnitrat.
$\Theta_2H_4\Theta$	+	$2\left.\begin{matrix}N\Theta_2\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\Theta_6H_{14}N_2\Theta_7$

†) Ann. Chem. Pharm. CXI. 192. — Jahresb. 1859. 332.

sie scheint bei Erwärmen mit Wasser in Salzsäure und Aldehyd zersetzt zu werden.

2) Wird Aldehyd längere Zeit mit einer concentrirten Lösung von ameisensaurem Kali, essigsaurem Natron oder weinsaurem Natronkali auf 100° erhitzt *), so wird eine wasserhelle neutrale Flüssigkeit gebildet, die sich in Wasser etwas löst, bei 100° siedet, einen durchdringenden Geruch besitzt und eine ammoniakalische Silberlösung genau so reducirt wie Aldehyd. Diese Substanz hat die Zusammensetzung: C_4H_6O und entsteht wahrscheinlich aus Aldehyd unter Austritt von Wasser. Man hat:

Aldehyd.

$$2\, C_2H_4O \;=\; C_4H_6O \;+\; H_2O$$

Man sieht leicht, dass diese Substanz zum Aldehyd in derselben Beziehung steht, wie der Aether zum Alkohol; während das Chloraceten zum Aldehyd dieselbe Beziehung zeigt, wie diejenige, welche zwischen Aethylchlorid und Alkohol stattfindet. Man könnte also diese drei Substanzen ausdrücken durch die Formeln: (vgl. auch §. 886.)

Aldehyd.	Aldehydäther.	Chloraceten.
$\left.\begin{matrix} C_2H_3' \\ H \end{matrix}\right\} O$	$\left.\begin{matrix} C_2H_3' \\ C_2H_3' \end{matrix}\right\} O$	$C_2H_3'.Cl.$

Der **Aldehydäther** kann einerseits als Aether des Aldehyds, andererseits aber auch als Aldehyd des Aethyläthers betrachtet werden.

3) Auch die beim Erhitzen des Aldehydammoniaks entstehende harzartige Base, das **Tetrelallylammonium** **) kann, wenn anders die ihr und resp. ihren Salzen beigelegten Formeln richtig sind, durch eine das Radical: C_2H_3' enthaltende Formel ausgedrückt werden:

Tetrelallylammoniumplantinchlorid.

$$N(C_2H_3')_4Cl,\; PtCl_2$$

Fasst man Alles zusammen, was im Vorhergehenden über die Me- 851.
tamorphosen des Aldehyds mitgetheilt wurde, so sieht man, dass der Aldehyd, je nachdem man die eine oder die andere Metamorphose betrachtet, durch verschiedene rationelle Formeln ausgedrückt werden kann. Nach der sub I. erwähnten Reaction, und nach seinen Beziehungen zur Essigsäure und den übrigen Acetylverbindungen erscheint er als Hydrür des Radicals: Acetyl $= C_2H_3'O$. Nach den sub II. zusammengestellten

*) Lieben.

**) Heintz und Wislicenus.

Metamorphosen kann er als Oxyd des Radicals: $\Theta_2\overset{''}{H}_4$ betrachtet werden. Die unter III. erwähnten Zersetzungen endlich finden ihre einfachste Deutung, wenn man ihn als Hydrat des Radicals: $\Theta_2\overset{'}{H}_3$ betrachtet. Man hat also die drei Formeln:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H}_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\} \qquad \Theta_2\overset{''}{H}_4.\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H}_3\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Lieben hat in neuester Zeit vorgeschlagen, den Aldehyd als das Oxyhydrür des dreiatomigen Radicals: $\Theta_2\overset{'''}{H}_3$ zu betrachten, ihm also die folgende Formel beizulegen:

$$\Theta_2\overset{'''}{H}_3\left\{\begin{matrix}\Theta\\ H\end{matrix}\right.$$

die gewissermassen die drei oben gegebenen Formeln zusammenfasst, und ausserdem zeigt, dass das Radical: $\Theta_2H_3.\Theta$ einbasisch, das Radical: $\Theta_2H_3.H$ zweibasisch ist.

Man überzeugt sich in der That leicht, dass jede einzelne dieser Formeln die chemische Natur des Aldehyds innerhalb gewisser Gruppen von Metamorphosen ausdrückt, dass sie aber alle vereinigt werden müssen, um ein vollständiges Bild von der chemischen Natur des Aldehyds zu geben. Mit andern Worten der Aldehyd enthält 2 At. Θ, 4 At. H und 1 At. Θ zu einem Molecül vereinigt. Unter dem Einfluss verschiedenartiger Bedingungen zersetzt sich dieses Molecül nach verschiedenen chemischen Spaltungsrichtungen. Entweder so, dass nur der Sauerstoff, oder so, dass nur der Wasserstoff, oder so, dass beide gleichzeitig sich ablösen und dass mithin entweder die Gruppe: $\Theta_2H_3\Theta$, oder die Gruppe: Θ_2H_4, oder endlich die Gruppe: Θ_2H_3 die Rolle eines Radicals spielt (vgl. §§. 239 ff.).

852. Aceton: $\Theta_3H_6\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$. Das Aceton kann nach seiner Zusammensetzung und nach seinen Bildungsweisen als der Methyläther des Aldehyds betrachtet werden; d. h. als Aldehyd, in welchem 1 At. Wasserstoff durch Methyl ersetzt ist. Da indess bei den meisten Zersetzungen des Acetons Substanzen gebildet werden, die zu den Acetylverbindungen in keiner näheren Beziehung stehen, so soll es später speciell beschrieben werden (§. 923).

853. Essigsäure: $\Theta_2H_4\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H}_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$.

Historische Notizen. Schon die Alten kannten die verdünnte Essigsäure (rohen Weinessig), sie ist z. B. im alten Testament erwähnt. Das Reinigen der Essigsäure durch Destillation lehrte Gerber im 8. Jahrhundert. Basilius Valentinus, im 15. Jahrhundert, beschreibt die bei Destillation des Grünspans entstehende con-

centrirte Essigsäure, den Spiritus veneris. Der Holzessig wird von Glauber 1648 erwähnt. — Auch einzelne essigsaure Salze waren schon den Alten, viele den Alchimisten bekannt.

Vorkommen und Bildung. Die Essigsäure findet sich nach Vauquelin, Hermbstädt u. A. fertig gebildet in einigen Pflanzensäften und selbst in einigen thierischen Flüssigkeiten.

Die meisten Bildungsweisen der Essigsäure sind schon oben ausführlich besprochen worden, vgl. besonders §§. 818, 819, 826.

Hier mögen, als theoretisch besonders wichtig, nochmals erwähnt werden: 1) die Bildung der Essigsäure durch Oxydation von Alkohol (§. 647), 2) die synthetische Bildung von essigsaurem Natron bei Einwirkung von Kohlensäure auf Natriummethyl (vgl. §. 767), und die synthetische Bildung der Essigsäure durch Zersetzung des Methylcyanids (vgl. §. 667). Ausser diesen beiden Synthesen der Essigsäure müssen noch zwei andere hier angedeutet werden: 1) durch Einwirkung von Chlor auf Chlorkohlenstoff: Θ_2Cl_4 (§. 957), bei Gegenwart von Wasser entsteht Trichloressigsäure *) (§. 872), diese kann durch Zink oder Natriumamalgam in Essigsäure umgewandelt werden. Da der Chlorkohlenstoff: Θ_2Cl_4 aus Schwefelkohlenstoff: ΘS_2, und dieser direct aus den ihn zusammensetzenden Elementen erhalten werden hann, so ist demnach eine vollständige Synthese der Essigsäure aus den Elementen selbst möglich. 2) Der durch Einwirkung von Chlor auf Ameisensäure-methyläther entstehende Perchlorameisenmethyläther (§. 836), gibt mit Ammoniak Trichloracetamid, aus diesem kann Trichloressigsäure erhalten werden, die ihrerseits in Essigsäure überführbar ist.

Für die Darstellung der Essigsäure im Grossen wird entweder die Oxydation des Alkohols oder die Zersetzung vegetabilischer Substanzen namentlich des Holzes, durch trockene Destillation angewandt. Reine Essigsäure wird stets aus essigsauren Salzen gewonnen. Eine verdünnte Essigsäure, die je nach der Darstellung mit verschiedenen anderen Producten gemengt ist, wird fabrikmässig dargestellt und als Essig bezeichnet. 854.

Essigfabrikation. 1) Weinessig. In Deutschland und namentlich in Frankreich werden beträchtliche Mengen von Essig aus Wein dargestellt. Da der Wein, für sich der Luft ausgesetzt, nur langsam in Essig übergeht, während die Gegenwart von Essig diese Umwandlung sehr erleichtert, so füllt man zuerst in die zur Darstellung dienenden Fässer (Mütter) heissen Essig ein und setzt dann in Perioden von einigen Tagen Wein zu. Man zieht dann von Zeit zu Zeit einen Theil des gebildeten Essigs ab und füllt nach und nach mit Wein auf. Eine Temperatur von 24° — 27° ist für den Verlauf der Umwandlung am günstigsten. Bei dieser Essigbildung (Essiggährung) entsteht eine eigenthümliche Pflanzenspecies (Mycoderma vini oder cerevisiae), die, wie es scheint, als Ferment (Essigmutter)

*) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. LIV. 182.

wirkt. 2) Malz- oder Bieressig. In England wird der grösste Theil des Essigs aus Würze dargestellt, d. h. aus eingemaischtem Gerstenmalz. Man lässt die Würze erst durch Zusatz von Bierhefe gähren und führt die so erhaltene alkoholhaltige Flüssigkeit genau so wie bei Darstellung des Weinessigs in Essig über. Die grössere Unreinheit der Materialien macht noch ein Klären, d. h. ein Abziehen über Hobelspäne oder am zweckmässigsten Weintrebern nöthig.

3) Schnellessigfabrikation. Dieses von Schützenbach 1823 angegebene Verfahren gestattet eine verhältnissmässig rasche Ueberführung des Alkohols in Essigsäure. Man füllt aufrechtstehende Fässer (Essigbilder) mit Holzspänen, die man vorher mit Essig getränkt hat. Die weingeisthaltige Flüssigkeit (verdünnter Spiritus, gegohrene Würze etc.) fliesst durch feine Löcher eines im oberen Theil der Tonne angebrachten doppelten Bodens ein, tropft über die Holzspäne und bietet so dem aufsteigenden Luftstrom, welcher unten durch einen Ring seitlicher Oeffnungen ein- und oben (unterhalb des doppelten Bodens) durch einen Ring seitlicher Oeffnungen austritt, eine sehr grosse Oberfläche dar. Der schon vorhandene Essig wirkt als Ferment und vermittelt die Oxydation des Alkohols. Anfangs muss das Local und der Essig gut gewärmt werden, sobald die Essigbildung im Gang ist genügt die durch die Reaction erzeugte Wärme zur Erhaltung der geeigneten Temperatur (26°—27°). Zur Darstellung eines stärkeren Essigs (Essigsprit) wird das Product nach Zusatz von neuem Alkohol noch ein- oder mehrmals in die Essigbilder gebracht. Bei dieser Methode der Essigfabrikation kann leicht, dann nämlich wenn es an Luft fehlt, die Oxydation des Alkohols nur bis zur Bildung von Aldehyd gehen und so beträchtlicher Verlust veranlasst werden.

4) Holzessig. Zur Darstellung der Essigsäure aus Holz wird dieses durch trockne Destillation, gewöhnlich in eisernen Cylindern, zersetzt. Der wässrige Theil des Destillats wird nochmals destillirt, zur Abscheidung harzartiger Producte. Das anfangs übergehende enthält wesentlich Holzgeist, das später destillirende wesentlich Essigsäure. Man neutralisirt entweder das ganze Destillat oder nur die später destillirenden Theile mit Kalk und reinigt dann entweder den essigsauren Kalk direct, oder man führt ihn durch Zersetzung mit schwefelsaurem Natron in essigsaures Natron über und reinigt dieses. Beide Methoden verwenden die Eigenschaft der erwähnten essigsauren Salze ohne Zersetzung ein Erhitzen auf so hohe Temperaturgrade auszuhalten, dass die meisten brenzlichen Producte zerstört werden. Man erhitzt z. B. das zur Trockne eingedampfte essigsaure Natron längere Zeit auf 250°, löst in Wasser, trennt von den harzartigen Substanzen und destillirt mit Schwefelsäure. Oder man dampft den essigsauren Kalk zur Hälfte ein, setzt Salzsäure zu bis zur sauren Reaction, entfernt das sich ausscheidende Harz, dampft zur Trockne, röstet gelinde, löst die geröstete Masse in Wasser, setzt die zur Zersetzung gerade nöthige Menge Salzsäure zu und destillirt. — Die nach solchen oder ähnlichen Methoden gewonnene Essigsäure besitzt häufig noch einen empyreumatischen Geruch und muss, wenn reine Essigsäure dargestellt werden soll, noch weiter gereinigt werden.

Prüfung der Essigsäure, Acetometrie. Der Gehalt einer verdünnten Essigsäure kann, selbst wenn keine andern Substanzen zugegen sind, nur bei sehr verdünnten Lösungen annähernd aus dem spec. Gewicht erkannt werden. Für starke Essigsäure ist die Methode nicht anwendbar, weil Mischungen von Essigsäure und Wasser bei einer gewissen Concentration ein Maximum des spec. Gewichts zeigen (§. 488), so dass Säuren, die mehr als 80% Essigsäurehydrat ent-

halten und ebenso solche, die weniger enthalten, leichter sind als dieses Gemisch, welches die grösste Dichte besitzt.

Die meisten zur Prüfung des Essigs auf seinen Gehalt an Essigsäure vorgeschlagenen Methoden, auch das acidimetrische Verfahren (Titration mit kohlensaurem Natron), geben nach Versuchen von Stein *) sehr ungenaue Resultate. Am zweckmässigsten neutralisirt man mit Aetzbaryt, fällt den Barytüberschuss durch Kohlensäure und wägt entweder den essigsauren Baryt (100°) oder verwandelt ihn in schwefelsauren Baryt und wägt diesen.

Essigsäurehydrat. Eisessig $= \left.\begin{matrix} C_2H_3O \\ H \end{matrix}\right\} O$. 855.

Darstellung. Man bereitete das Essigsäurehydrat früher durch trockene Destillation von essigsaurem Kupfer; später durch Destillation von Bleizucker mit concentrirter Schwefelsäure. Jetzt wird gewöhnlich trocknes essigsaures Natron (5 Th.), mit concentrirter Schwefelsäure (6 Th.) destillirt, das Product zur Entfernung von schwefliger Säure mit Braunstein zusammengestellt und über etwas essigsaures Natron rectificirt. — Auch durch Erhitzen des übersauren essigsauren Kali's kann trockne Essigsäure erhalten werden (Melsens).

Eigenschaften. Das Essigsäurehydrat ist bei Temperaturen unter + 17° fest und in grossen Blättern krystallisirt. Bei höheren Temperaturen ist es eine farblose Flüssigkeit, von stechend saurem Geruch. Es ist brennbar und siedet bei 120°. Es ist sehr ätzend und zerstört die Epidermis. Die Essigsäure mischt sich mit Alkohol und mit Wasser in allen Verhältnissen.

Die folgende Tabelle enthält die spec. Gewichte der Gemenge von Essigsäure und Wasser (nach Mohr); man sieht, dass beim Vermischen beider Flüssigkeiten Contraction stattfindet und dass ein Gemenge von 4 Th. Essigsäure mit 1 Th. Wasser das grösste spec. Gewicht besitzt (§. 488).

Gehalt an Essigsäurehydrat in Procent.	Sp. Gew.	Gehalt an Essigsäurehydrat in Procent.	Sp. Gew.
100	1.0635	60	1.067
95	1.070	50	1.060
90	1.0730	40	1.051
85	1.0730	30	1.040
80	1.0735	20	1.027
75	1.072	10	1.015
70	1.070	0	1.000.

Die wässrige Essigsäure von grösster Dichte besitzt annährend die Zusammensetzung $C_2H_4O_2 + H_2O$ (berechnet: 77% Essigsäurehydrat), sie siedet bei gewöhnlichem Druck bei 104°, ohne ihre Zusammensetzung wesentlich zu ändern.

Zersetzungen. Die Zersetzungen der Essigsäure sind schon oben besprochen. Diejenigen, bei welchen andere Verbindungen des Radicals Acetyl ent-

*) Vgl. Polytechn. Centralbl. 1859. 622.

stehen, werden zudem als Bildungsweisen dieser Verbindungen nochmals erwähnt werden.

Erkennung der Essigsäure. Zur Erkennung der Essigsäure und der essigsauren Salze können die folgenden Reactionen benutzt werden. Essigsaure Salze geben beim Erhitzen mit Schwefelsäure Essigsäure, beim Erhitzen mit Schwefelsäure und Alkohol Essigäther, die beide am Geruch kenntlich sind. Sie geben mit Eisenchlorid eine rothe Färbung, mit salpetersaurem Silber einen weissen, in heissem Wasser etwas löslichen und beim Erkalten krystallisirenden Niederschlag. Die trocknen Alkalisalze geben beim Erhitzen mit arseniger Säure das an seinem widerlichen Geruch leicht kenntliche Kakodyl (§. 753).

Freie Essigsäure löst Bleioxyd auf und gibt, wenn das Bleioxyd im Ueberschuss angewandt wurde, eine basisch reagirende, also rothes Lakmus bläuende Lösung (Bleiessig).

856. Essigsaure Salze. Die Essigsäure ist einbasisch; sie gibt also mit derselben Base im Allgemeinen nur ein Salz. Indessen existiren für die Alkalien (namentlich Kali) s. g. übersaure Salze (vgl. §. 810) und ferner für viele zweiatomige Metalle, namentlich Kupfer und Blei, zahlreiche basische Salze.

Die meisten essigsauren Salze sind krystallisirbar, viele enthalten Krystallwasser. Sie lösen sich fast sämmtlich in Wasser, grossentheils auch in Alkohol.

Viele essigsaure Salze werden in der Färberei und Kattundruckerei als Beizen angewandt.

Essigsaures Ammoniak. Durch Sättigen von Eisessig mit Ammoniak wird ein krystallisirendes sehr lösliches Salz erhalten. Es zerfällt beim Erhitzen, indem zuerst Ammoniak, später Essigsäure (vielleicht ein saures Salz) und zuletzt Acetamid übergeht (§. 865). — Durch Destillation von essigsaurem Kali mit Salmiak wird ein essigsaures Ammoniak von wechselnder Zusammensetzung erhalten (Spiritus Mindereri).

Essigsaures Kali. 1) Neutrales (Terra foliata tartari). Krystallisirt in kleinen wasserfreien Nadeln, es ist sehr zerfliesslich, schmilzt bei 292° und erstarrt zu blättrig krystallinischer Masse. Seine gesättigte Lösung (1 Th. Salz auf 0,125 Th. Wasser, siedet bei 169°). Es zersetzt sich erst bei sehr hohen Temperaturen. 2) Uebersaures oder saures essigsaures Kali $= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ K\end{matrix}\right\}\Theta + \Theta_2H_4\Theta$, krystallisirt aus der Lösung des neutralen Salzes in starker Essigsäure in Form platter Nadeln oder langer Platten. Es schmilzt bei 148° und fängt bei 200° an Essigsäurehydrat abzugeben (Melsens).

Essigsaures Natron krystallisirt in grossen wasserhaltigen Krystallen $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + 3\,H_2\Theta$, die an der Luft verwittern. Es löst sich in 4 Th. Wasser von 8°; die siedend gesättigte Lösung enthält 2 Th. Salz

auf 1 Th. Wasser, sie siedet bei 124°,4. Das krystallisirte Salz schmilzt unter 100° in seinem Krystallwasser, das trockne Salz schmilzt bei 319°. Dass ein Gemenge von essigsaurem Kali mit essigsaurem Natron zu gleichen Aequivalenten leichter schmilzt (224°), als jedes der Salze für sich, wurde früher schon erwähnt *) (§. 489).

Die essigsauren Salze von Kalk, Baryt, Strontian, Zink und Mangan sind krystallisirbar und in Wasser sehr löslich.

Essigsaures Eisen. Durch Auflösen von Eisen in Essigsäure wird eine fast farblose Lösung von essigsaurem Eisenoxydul erhalten, die aus der Luft Sauerstoff aufnimmt und in Oxydsalz übergeht. Frisch gefälltes Eisenoxyd löst sich in Essigsäure mit rother Farbe; die Lösung scheidet beim Kochen sämmtliches Eisenoxyd als basisches Salz aus.

Essigsaure Thonerde, durch doppelte Zersetzung von essigsaurem Kalk mit schwefelsaurer Thonerde oder mit Alaun erhalten, ist eine nicht krystallinische gummiartige Masse.

Essigsaures Zinn wird durch doppelte Zersetzung von Bleizucker und Zinnchlorür erhalten, es krystallisirt schwer.

Essigsaures Bleioxyd. Das neutrale essigsaure Bleioxyd oder einfach essigsaure Bleioxyd (Bleizucker) wird meist durch Auflösen von Bleiglätte in Essig erhalten. Es krystallisirt in farblosen, vierseitigen Prismen $\Theta_2H_3Pb\Theta_2 + 1^1/_2H_2\Theta$, die sich in $1^1/_2$ Th. kaltem Wasser und in 8 Th. Alkohol lösen. Es besitzt einen anfangs süssen, dann widerlich metallischen Geschmack. — Die Lösung des Bleizuckers in Wasser löst schon beim Schütteln und rascher beim Erwärmen Bleioxyd auf und bildet basische Salze (häufig als Bleiessig bezeichnet), die durch Alkohol gefällt werden können. Man erhält so, je nach der Menge des angewandten Bleioxyds, halbessigsaures Bleioxyd: $\Theta_2H_3Pb\Theta_2$, $PbH\Theta_2$ oder drittelessigsaures Bleioxyd: $\Theta_2H_3Pb\Theta_2 + Pb_2\Theta$. Das letztere Salz scheidet sich in Gestalt feiner Nadeln aus, wenn man Bleizuckerlösung mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit ($^1/_5$ Vol.) mischt. — Sechstelessigsaures Bleioxyd $\Theta_2H_3Pb\Theta_2 + Pb_5H\Theta_3$, wird als weisses Pulver erhalten, wenn überschüssiges Bleioxyd auf die Lösung eines der andern Salze einwirkt. Es ist in Wasser nur sehr wenig löslich.

Essigsaures Kupferoxyd. Das neutrale essigsaure Kupferoxyd (einfach-essigsaure Kupferoxyd), wird durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhalten und krystallisirt in dunkelgrünen, rhombischen Säulen (destillirter Grünspan): $\Theta_2H_3Cu\Theta + ^1/_2H_2\Theta$. — Der gewöhnliche Grünspan ist ein Gemenge verschiedener basischer Salze. Er wird meistens dargestellt, indem man Kupferplatten mit Essig oder mit säurenden Weintrestern zusammenstellt. Das Kupfer überdeckt sich, unter Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft, mit einer dicken Schicht von Grünspan, der abgeschabt und meist in Form blassblauer oder blassgrüner Kugeln in den

*) Schaffgotsch, Jahresb. 1857. 18.

Handel gebracht wird. Er enthält: halbessigsaures Kupferoxyd $C_2H_3Cu\Theta_2$ + $CuH\Theta$, neben zweidrittelessigsaurem Kupferoxyd: $2C_2H_3Cu\Theta_2 + CuH\Theta$ (beide Salze enthalten Krystallwasser).

Ein Doppelsalz, das arsenig-essigsaure Kupferoxyd $C_2H_3Cu\Theta_2$ + $AsCu\Theta_2$ wird wegen seiner lebhaft hellgrünen Farbe als Malerfarbe etc. angewandt (Schweinfurter Grün). Zu seiner Darstellung wird eine kochende Lösung von arseniger Säure mit einem dünnen Brei von Grünspan gemischt, einige Zeit gekocht und etwas Essigsäure zugesetzt. Man erhält einen anfangs schmutzig-grünen Niederschlag, der sich bald in ein schweres lebhaft grünes Pulver umwandelt *).

Essigsaures Silber: $C_2H_3Ag\Theta_2$. Wird als weisser krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn concentrirte Lösungen von essigsaurem Natron und salpetersaurem Silber gemischt werden. Es ist in kaltem Wasser wenig löslich und krystallisirt aus heisser Lösung in perlmutterglänzenden platten Nadeln.

857. Aether der Essigsäure (vgl. auch §. 812).

Essigsäure-Methyläther: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ CH_3\end{matrix}\right\}\Theta$, wird nach den zur Darstellung der Aetherarten überhaupt dienenden Methoden gewonnen.

*) Die essigsauren Salze wurden oben durch Aequivalentformeln dargestellt (vgl. S. 529 Anmerk); wenn man, wie dies aus dem Gesammtverhalten der betreffenden Metalle hervorzugehen scheint, das Kupfer und das Blei zweiatomig annimmt, so sind die einfachsten essigsauren Salze dieser Metalle in atomistischen Molecularformeln:

	Essigsaures Kupfer.	Essigsaures Blei.
Neutrale Salze	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Cu}\\ (C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Pb}\\ (C_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
	Halb-essigsaures Kupfer.	Halb-essigsaures Blei.
Basische Salze	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Cu}\\ C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Pb}\\ C_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Das Schweinfurter Grün wird in dieser Schreibweise ausgedrückt durch die Formel:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Cu}\\ \overset{''}{Cu}\\ \overset{'''}{As}\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

Die Formeln der Bleisalze müssen vielleicht verdoppelt und das Blei vieratomig angenommen werden. Die Zusammensetzung der Bleiäthyle (§. 789) spricht zu Gunsten dieser Atomgrösse des Bleis; und es erklärt sich vielleicht daraus die Existenz der verhältnissmässig grossen Anzahl basischer Salze, welche dieses Metall bildet.

Z. B.: 3 Th. Holzgeist, $14\frac{1}{2}$ Th. Bleizucker und 5 Th. Schwefelsäure werden destillirt, das Product mit Kalkmilch geschüttelt, das aufschwimmende Oel über Chlorcalcium getrocknet und rectificirt (H. Kopp). — Angenehm riechende Flüssigkeit, die bei 58° siedet und sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischt.

Essigsäure-Aethyläther. Essigäther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$. Zu seiner Darstellung können die folgenden Methoden verwandt werden. Man destillirt: 3 Th. essigs. Kali, 3 Th. abs. Alkohol und 2 Th. Schwefelsäure; oder: 10 Th. essigs. Natron, 6 Th. Alkohol, 15 Th. Schwefelsäure; oder: 16 Th. essigs. Blei, $4\frac{1}{2}$ Th. Alkohol, 6 Th. Schwefelsäure. Das Product wird mehrmals mit wenig Wasser gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt. Der Essigäther bildet mit Clorcalcium eine Verbindung, die schon bei 100° den Essigäther abgibt. Man kann daher durch Destillation des unreinen Essigäthers über Chlorcalcium im Wasserbade, den Alkohol und das Wasser entfernen.

Der Essigsäure-Aethyläther siedet bei 74°, er löst sich in 7 Th. Wasser und mischt sich mit Alkohol und Aether.

Der Essigäther findet sich in geringer Menge im Weinessig (§. 854).

Essigsäure-Butyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_4H_9\end{matrix}\right\}\Theta$; von Wurtz durch Einwirkung von Butyljodid auf essigsaures Silber erhalten, siedet bei 114°.

Essigsäure-Amyläther: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$; durch Destillation von 2 Th. essigs. Kali, 1 Th. Amylalkohol und 1 Th. Schwefelsäure erhalten, ist eine angenehm riechende, in Wasser fast unlösliche Flüssigkeit, die bei 125° siedet. Eine Lösung des Aethers in Alkohol wird unter dem Namen Birnöl (Pear-oil) in der Parfümerie verwendet.

Thiacetsäure *): $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}S$. Diese Verbindung steht zum Es- 858.
sigsäurehydrat in derselben Beziehung wie das Mercaptan (§. 673) zum Alkohol und wie der Schwefelwasserstoff zum Wasser. Sie kann durch zwei Reactionen erhalten werden. Entweder durch Einwirkung von dreifach oder fünffach Schwefelphosphor auf Essigsäurehydrat, wobei der typische Sauerstoff der Essigsäure durch Schwefel ersetzt wird; oder durch Einwirkung von Acetylchlorid (§. 859) auf Schwefelwasserstoffkalium, wo das Radical Acetyl an die Stelle des Kaliums tritt.

Zur Darstellung der Thiacetsäure destillirt man am zweckmässigsten 1 Th. Essigsäurehydrat mit 2 Th. fünffach Schwefelphosphor und rectificirt das Product zur Entfernung der unzersetzt gebliebenen Essigsäure nochmals über Schwefelphosphor.

*) Kekulé 1854, Ann. Chem. Pharm. XC. 309. — Ulrich, ibid. CIX. 272; Jaquemin u. Vosselmann, Jahresb. 1859. 354.

Die Thiacetsäure ist eine farblose, beim Aufbewahren gelb werdende Flüssigkeit, von unangenehmen an Essigsäure und an Schwefelwasserstoff erinnernden Geruch. Sie siedet bei 93° und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether. Concentrirte Salpetersäure zersetzt sie bei gelindem Erwärmen, rauchende schon in der Kälte, mit Explosion. Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid gibt sie Acetylchlorid und Phosphorsulfochlorid:

Thiacetsäure. — Acetylchlorid. + Salzsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\} S \quad Cl_2 \, Cl_3P = \frac{\Theta_2H_3\Theta . Cl}{HCl} + PSCl_3$$

Von den Salzen der Thiacetsäure sind das Kali-, Natron-, Kalk-, Baryt- und Strontiansalz löslich und krystallisirbar. Das Bleisalz wird als weisser, rasch grau werdender Niederschlag erhalten, wenn eine Lösung von Thiacetsäure in Wasser oder Alkohol zu Bleizuckerlösung gesetzt wird; das Salz kann aus heissem Wasser oder Alkohol umkrystallisirt werden und stellt dann seidenglänzende weisse Nadeln dar, die sich rasch unter Bildung von Schwefelblei zersetzen.

Thiacetsäureäther kann durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Essigsäureäthyläther erhalten werden.

859. Acetylchlorid, Chloracetyl: $\Theta_2H_3\Theta.Cl$ (vgl. auch §. 807). Das Acetylchlorid entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd (§. 841) und bei Einwirkung von Phosphorchlorür, Phosphorchlorid und Phosphoroxychlorid auf Essigsäure oder trockne essigsaure Salze.

Zur Darstellung dient zweckmässig eine der folgenden Methoden:

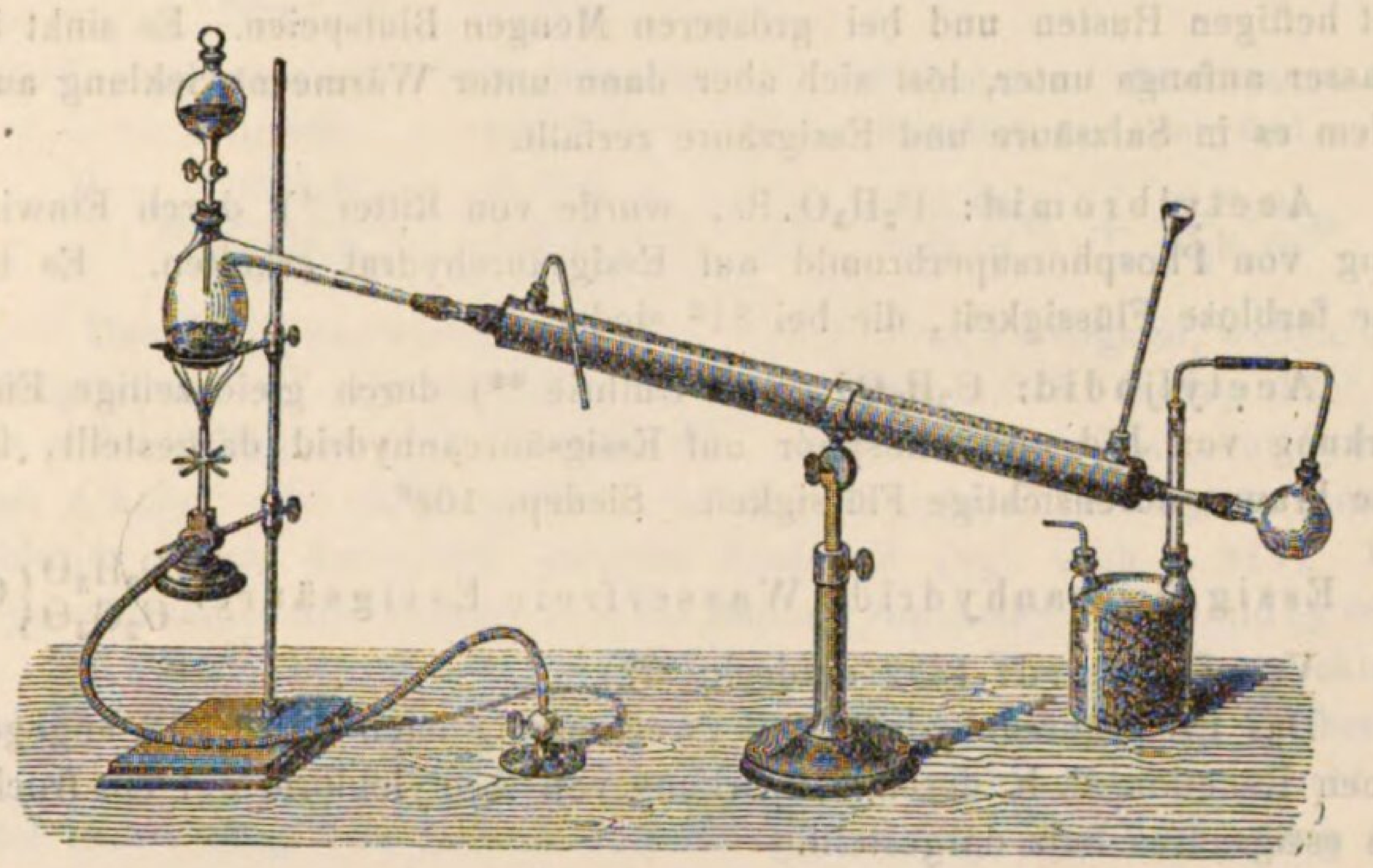
1) Man lässt Phosphorchlorid (7 Th.) auf Essigsäurehydrat (2 Th.) einwirken. Die Reaction tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur ein, es findet starke Wärmeentwicklung statt und entweicht viel Salzsäure. Man kann entweder die Essigsäure allmälig zu dem Phosphorchlorid fliessen lassen, oder das Phosphorchlorid allmälig in die Essigsäure eintragen. Das durch Destillation erhaltene Product wird durch fractionirte Rectification in Phosphoroxychlorid und Acetylchlorid zerlegt.

2) Man mischt 9 Th. Essigsäure mit 7 Th. Phosphorchlorür und erwärmt im Wasserbad. Die Reaction beginnt bei 40°. (Béchamp.)

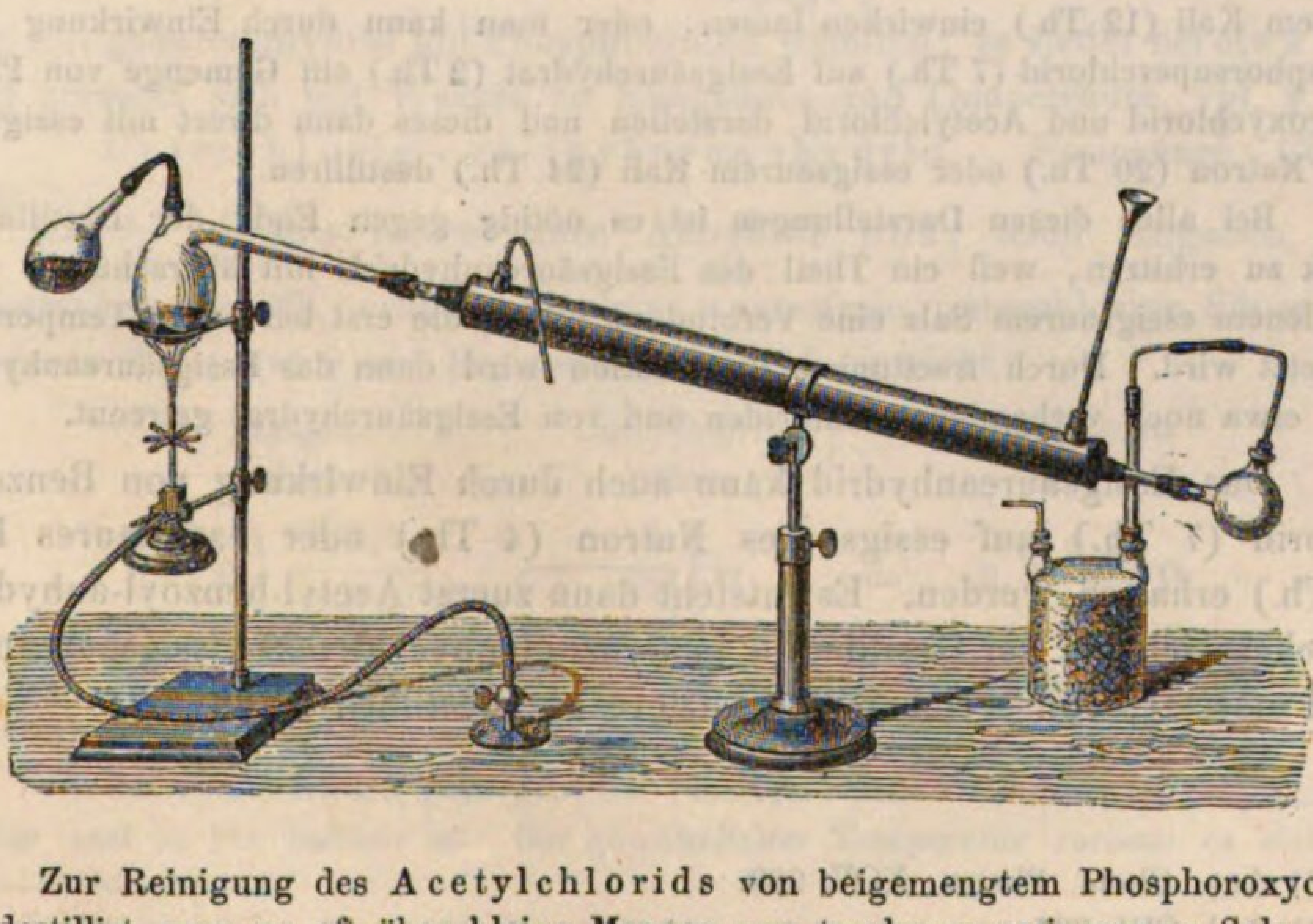
3) Man lässt Phosphoroxychlorid auf geschmolzenes essigsaures Kali oder Natron einwirken. Dabei ist es zweckmässig das essigsaure Kali (10 Th.) oder essigsaure Natron (8 Th.) allmälig in das abgekühlte Phosphoroxychlorid (5 Th.) einzutragen, weil bei umgekehrter Operation das gebildete Acetylchlorid auf das im Ueberschuss vorhandene essigsaure Salz einwirken und Essigsäureanhydrid erzeugen würde. Wenn alles Salz in die Retorte eingetragen ist, wird bei gelinder Hitze destillirt.

Alle diese Operationen müssen, weil die mit der Salzsäure entweichenden Dämpfe des Acetylchlorids und Phosphoroxychlorids auf die Schleimhaut der Bronchien eine furchtbar zerstörende Wirkung ausüben, in Apparaten ausgeführt wer-

den, die während der Operation völlig verschlossen bleiben. Wird eine Flüssigkeit allmälig eingetragen, so dient zweckmässig der folgende Apparat.



Soll dagegen ein fester Körper (Phosphorchlorid, essigsaures Salz etc.) allmälig eingetragen werden, so bringt man die einzutragende Substanz in ein Glaskölbchen und setzt dieses mittelst eines weiten Kautschukschlaugs mit dem Tubulus der Retorte in Verbindung. Bei jedem Heben des Kölbchens fällt von der Substanz in die Retorte; sobald man das Kölbchen senkt, bildet der sich knickende Kautschukschlaug einen Verschluss. Die aus der Vorlage entweichende Salzsäure wird in einer mit Kalk gefüllten Flasche aufgefangen.



Zur Reinigung des Acetylchlorids von beigemengtem Phosphoroxychlorid destillirt man so oft über kleine Mengen von trocknem essigsaurem Salz, bis das Product, nach Zersetzung mit Wasser, keine Phosphorsäurereaction mehr zeigt.

Das **Acetylchlorid** ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 55° siedet. Es riecht stechend (nach Salzsäure und Essigsäure), seine Dämpfe greifen die Augen stark an und bewirken eingeathmet heftigen Husten und bei grösseren Mengen Blutspeien. Es sinkt in Wasser anfangs unter, löst sich aber dann unter Wärmeentwicklung auf, indem es in Salzsäure und Essigsäure zerfällt.

860. **Acetylbromid**: $\Theta_2H_3\Theta.Br$, wurde von Ritter *) durch Einwirkung von Phosphorsuperbromid auf Essigsäurehydrat erhalten. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 81° siedet.

861. **Acetyljodid**: $\Theta_2H_3\Theta J$, von Guthrie **) durch gleichzeitige Einwirkung von Jod und Phosphor auf Essigsäureanhydrid dargestellt, ist eine braune durchsichtige Flüssigkeit. Siedep. 108°.

862. **Essigsäureanhydrid. Wasserfreie Essigsäure**: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$.

Von **Gerhardt** 1852 entdeckt ***).

Das Essigsäureanhydrid wird zweckmässig nach der §. 813 angegebenen Reaction, d. h. durch Einwirkung von Acetylchlorid auf ein trocknes essigsaures Salz dargestellt.

Man lässt Acetylchlorid (1 Th.) in essigsaures Natron (1 Th.) oder essigsaures Kali ($1^1/_4$ Th.) einfliessen und destillirt. — Da bei Einwirkung der Chlorverbindungen des Phosphors auf essigsaure Salze Acetylchlorid erzeugt wird, so ist es einleuchtend, dass das zur Darstellung von Essigsäureanhydrid bestimmte Acetylchlorid nicht völlig von Phosphoroxychlorid gereinigt zu sein braucht; und man sieht ferner, dass das Verfahren zur Darstellung des Essigsäureanhydrids in mannigfacher Weise modificirt werden kann. Man kann z. B. Phosphoroxychlorid (3 Th.) direct auf einen Ueberschuss von essigsaurem Natron (10 Th.) oder essigsaurem Kali (12 Th.) einwirken lassen, oder man kann durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid (7 Th.) auf Essigsäurehydrat (2 Th.) ein Gemenge von Phosphoroxychlorid und Acetylchlorid darstellen und dieses dann direct mit essigsaurem Natron (20 Th.) oder essigsaurem Kali (24 Th.) destilliren.

Bei allen diesen Darstellungen ist es nöthig gegen Ende der Destillation stark zu erhitzen, weil ein Theil des Essigsäureanhydrids mit überschüssig vorhandenem essigsaurem Salz eine Verbindung bildet, die erst bei hoher Temperatur zersetzt wird. Durch fractionirte Rectification wird dann das Essigsäureanhydrid von etwa noch vorhandenen Chloriden und von Essigsäurehydrat getrennt.

Das Essigsäureanhydrid kann auch durch Einwirkung von Benzoylchlorid (7 Th.) auf essigsaures Natron (4 Th.) oder essigsaures Kali (5 Th.) erhalten werden. Es entsteht dann zuerst Acetyl-benzoyl-anhydrid, welches sich bei der Destillation in Benzoylanhydrid und Essigsäureanhydrid umsetzt, von welchen das letztere überdestillirt. Man hat:

*) Ann. Chem. Pharm. XCV. 209.

**) ibid. CIII. 335.

***) ibid. LXXII. 127. — LXXVII. 149.

I. Essigs. Kali. — Benzoylchlorid. — Acetyl-benzoyl-anhydrid.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ \boxed{K}\end{matrix}\right. \quad \boxed{C_7H_5\Theta}\,Cl \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad KCl$$

II. Acetylbenzoyl-anhydrid. — Acetylbenzoyl-anhydrid. — Essigsäure-anhydrid. — Benzoesäure-anhydrid.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ \boxed{C_7H_5\Theta}\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ \boxed{C_2H_3\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}C_7H_5\Theta\\ C_7H_5\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$$

Das **Essigsäureanhydrid** ist eine farblose Flüssigkeit, welche dem Essigsäurehydrat sehr ähnlich riecht. Spec. Gew. 1.073. Siedep. 138°. — Es sinkt in Wasser unter, zersetzt sich aber allmälig in Essigsäurehydrat; mit Alkohol gibt es Essigäther; mit Phosphorchlorid erzeugt es Acetylchlorid; durch Ammoniak entsteht Acetamid (vgl. auch §. 813). Von Cyansäureäther wird es zersetzt unter Bildung von Aethyldiacetamid (§. 869).

Kalium und **Natrium** lösen sich unter Wasserstoffentwicklung im Essigsäureanhydrid auf, es entsteht dabei eine ätherartig riechende, in Wasser wenig lösliche Flüssigkeit, die noch nicht näher untersucht ist. Bei Einwirkung von Kalium entsteht gleichzeitig eine Verbindung von Essigsäureanhydrid mit essigsaurem Kali, die in weissen Nadeln krystallisirt. Dieselbe Verbindung kann auch durch Auflösen von essigsaurem Kali in heissem Essigsäureanhydrird erhalten werden. Sie hat die Zusammensetzung: $2\,C_2H_3K\Theta_2 + \left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$, und zersetzt sich beim Erhitzen in Essigsäureanhydrid und zurückbleibendes essigsaures Kali. (Gerhardt.)

Thiacetsäureanhydrid *): $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ C_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}S$; wird bei Destillation 863.
von Essigsäureanhydrid mit Phosphorsulfid erhalten; es siedet bei etwa 121° und zersetzt sich mit Wasser zu Essigsäure und Thiacetsäure, vgl. §. 813.

Unterchlorig-essigsäureanhydrid. Essigsäure-Chlor: $\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta$. Dieses intermediäre Anhydrid wird, nach Angaben von Schützenberger **), erhalten, wenn wasserfreie unterchlorige Säure bei niederer Temperatur auf Essigsäureanhydrid einwirkt.

Essigsäure-anhydrid. — Unterchlorige Säure. — Essigsäure-chlor.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ \boxed{C_2H_3\Theta}\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}Cl\\ \boxed{Cl}\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad 2\,\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta$$

Es hat dieselbe Zusammensetzung wie Monochloressigsäure (§. 871), besitzt aber völlig verschiedene Eigenschaften.

Es ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, die im luftleeren Raum destillirbar und in Eis haltbar ist. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich all-

*) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. XC. 312.

**) Compt. rend. LII. 135.

mälig, beim Erhitzen auf 100° mit Explosion, in Chlor, Sauerstoff und Essigsäureanhydrid.

Von Wasser wird es gelöst, indem es in Essigsäurehydrat und Unterchlorigsäurehydrat zerfällt:

Essigsäurechlor. — Essigsäure. — Unterchlorige Säure.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ Cl\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}H \\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta + \left.\begin{matrix}Cl \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Quecksilber und Zink wirken schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Essigsäurechlor ein, indem das Chlor durch Metall ersetzt wird, so dass essigsaures Salz und Chlormetall erzeugt werden (bei Quecksilber unter gleichzeitigem Freiwerden von Chlor).

Lässt man Jod auf Essigsäure-Chlor einwirken, so entsteht Essigsäure-Jod und Chlorjod:

Essigsäurechlor. — Essigsäurejod. — Chlorjod.

$$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ Cl\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix} \\ J\end{matrix}\right\}J = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ J\end{matrix}\right\}\Theta + JCl.$$

Das Essigsäurejod explodirt bei etwas über 100°. Es zerfällt mit Wasser augenblicklich zu Jod, Jodsäure und Essigsäurehydrat. Auch von Alkohol wird es in der Kälte zersetzt, indem Jod, Jodsäure, Essigsäurehydrat und Essigsäureäthyläther entstehen. Die Zersetzung durch Hitze erfolgt, wie es scheint, nach der Gleichung:

Essigsäurejod. — Essigsäuremethyläther.

$$2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ J\end{matrix}\right\}\Theta = J_2 + \Theta\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$$

Bei Einwirkung von Chlorjod auf essigsaures Natron scheint ebenfalls Essigsäurejod zu entstehen. Wird Chlorjod im Ueberschuss angewandt, so entsteht Methylchlorid, nach dem Schema:

Essigs. Natron. — Methylchlorid.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ Na\end{matrix}\right\}\Theta + 2\,JCl = J_2 + NaCl + \Theta\Theta_2 + \Theta\,H_3Cl.$$

Durch Einwirkung von Brom auf Essigsäure-Chlor wird Essigsäure-Brom erhalten, welches sich bald von selbst mit Explosion zersetzt.

Lässt man Schwefel auf Essigsäurechlor einwirken, so entsteht Essigsäureanhydrid, nach dem Schema:

$$4\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ Cl\end{matrix}\right\}\Theta + S_2 = 2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta + S\Theta_2 + S + 2\,Cl_2$$

864. Aethylhyperoxyd*). $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta \\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \Theta_4H_6\Theta_3$. Von Brodie 1858 entdeckt. Man mischt allmälig äquivalente Gewichtsmengen Essigsäureanhydrid und Baryumhyperoxyd in trocknem Aether, filtrirt vom ausgeschiedenen essigsauren Baryt ab und dampft bei niederer Temperatur ein.

*) Ann. Chem. Pharm. CVIII. 81.

Der Rückstand, mit Wasser gewaschen, hinterlässt das Acetylhyperoxyd als zähe Flüssigkeit.

Das Acetylhyperoxyd schmeckt ungemein stechend, es entfärbt Indigolösung, oxydirt Manganoxydul und wandelt das gelbe Blutlaugensalz in rothes um. Von Barytwasser wird es zerlegt, indem essigsaurer Baryt und Baryumhyperoxyd entstehen. — Beim Erhitzen zersetzt es sich mit Explosion.

Amide der Essigsäure.

Es wurde schon oben erwähnt (§. 815), dass von den nach der typischen Betrachtungsweise möglichen Amiden des Acetyls nur das Acetamid und das Diacetamid bekannt sind, während die Darstellung des Triacetamids bis jetzt nicht gelungen ist.

Acetamid: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$. Von Dumas, Malaguti und Leblanc 865.
1847 entdeckt. Es entsteht durch Einwirkung von Essigäther auf Ammoniaklösung, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Ammoniak oder von Acetylchlorid auf kohlensaures Ammoniak; ferner durch Destillation von essigsaurem Ammoniak (vgl. §§. 814, 856, 857).

Zur Darstellung des Acetamids sättigt man käuflichen Eisessig mit Ammoniak und destillirt, sobald das Thermometer auf etwa 200° gestiegen ist, geht fast reines beim Erkalten krystallisirendes Acetamid über. Man erhält $^1/_4$ der angewandten Essigsäure als Acetamid. Durch nochmaliges Sättigen des unter 200° übergegangenen Antheils mit Ammoniak und Destilliren werden neue Mengen erhalten (Kündig) *).

Mischt man Essigsäureäther mit concentrirtem wässrigem Ammoniak und erhitzt man das Gemenge mehrere Stunden auf 120—180° oder lässt man es bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Monate stehen, so wird ebenfalls Acetamid gebildet, das bei nachheriger Destillation als der über 200° destillirende Theil gewonnen wird.

Das Acetamid ist eine farblose krystallisirte Substanz; es schmilzt bei 78° und bildet beim Erkalten grosse Krystalle, es siedet bei 222°. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, löst sich leicht in Wasser, Alkohol und alkoholhaltigem Aether; in reinem Aether ist es nur wenig löslich.

Der chemische Charakter des Acetamid's ist von eigenthümlichem Interesse. Während es einerseits, als dem Ammoniaktypus zugehörige Substanz, sich direct mit Säuren vereinigt und so salzartige Verbindungen erzeugt, die den Ammoniaksalzen entsprechen; verhält es sich andererseits wie eine schwache Säure, d. h. es ist fähig 1 Atom Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen und so wiederum salzartige Verbindungen zu erzeugen (Strecker **); vgl. auch §, 212).

Salpetersaures Acetamid: $\Theta_2H_5\Theta N, N\Theta_3H$, scheidet sich beim Stehen

*) Ann. Chem. Pharm. CV. 278.

**) ibid. CIII. 331.

einer Lösung von Acetamid in concentrirter Salpetersäure in farblosen, leicht schmelzbaren und verpuffenden Krystallen aus. — **Salzsaures Acetamid:** $(\Theta_2H_5\Theta N)_2$, HCl, ist in Aether unlöslich und wird durch Einleiten von Salzsäuregas in eine Lösung von Acetamid in Aetheralkohol erhalten, es kann aus Alkohol umkrystallisirt werden.

Silberacetamid: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Ag\\ H\end{matrix}\right\}N$ und **Quecksilberacetamid:** $\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3\Theta)_2\\ \overset{''}{Hg}\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$

werden durch Auflösen der frisch gefällten Metalloxyde in einer wässrigen Lösung von Acetamid erhalten; sie sind beide krystallisirbar.

866. **Zersetzungen des Acetamids** (vgl. auch §. 815). Das Acetamid zerfällt, wenn man es mit Wasser in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, oder wenn man es mit Alkalien oder Säuren kocht, in Essigsäure und Ammoniak. Bei Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid gibt es **Acetonitril**; durch Phosphorchlorid entsteht eine Verbindung des Acetonitrils mit Phosphorchlorür. Rauchende Schwefelsäure erzeugt **Sulfoessigsäure** und bei weiterer Einwirkung **Disulfometholsäure** (§. 998).

Erhitzt man **salzsaures Acetamid** in einem zugeschmolzenen Rohr auf 200° und destillirt dann, oder leitet man über schmelzendes Acetamid Salzsäuregas und destillirt, so bleibt in der Retorte ein wenig flüchtiger Rückstand, der neben Salmiak **salzsaures Acediamin** enthält: $\Theta_2H_6N_2$, HCl, während viel Essigsäure, etwas Acetylchlorid und eine in der Vorlage krystallisirende Substanz übergehen. Diese letztere lässt beim Behandeln mit Aether salzsaures Acetamid ungelöst; die Lösung hinterlässt beim Verdunsten Krystalle einer Verbindung von Acetamid mit **Diacetamid** ($\Theta_6H_{12}\Theta_3N_2 = \Theta_2H_5\Theta N + \Theta_4H_7\Theta_2N$). Löst man diese Verbindung in Aether und leitet Salzsäure ein, so fällt salzsaures Acetamid aus, während Diacetamid in Lösung bleibt (Strecker).

867. **Diacetamid:** $\Theta_4H_7\Theta_2N = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}N$, nach der oben beschriebenen Methode erhalten, ist eine in Wasser, Alkohol und Aether lösliche Substanz, die beim Verdunsten der ätherischen Lösung in nadelförmigen Krystallen erhalten wird. Es zersetzt sich beim Kochen mit Säuren in Essigsäure und Ammoniak. Man hat:

Diacetamid.			Essigsäure.	
$\Theta_4H_7\Theta_2N$	$+\ 2\,H_2\Theta$	$=$	$2\,\Theta_2H_4\Theta_2$	$+\ NH_3$

Das Diacetamid entsteht auch, wenn gleich in geringer Menge, bei Einwirkung von Acetylchlorid auf Acetamid:

Acetamid.	Acetylchlorid.		Diacetamid.	
$N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right.$	$\Theta_2H_3\Theta\,Cl$	$=$	$N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right.$	$+\ HCl$

Es bildet sich ferner, wenn Acetonitril mit Essigsäurehydrat in zugeschmolzenen Röhren auf 200° erhitzt wird:

Acetonitril.		Essigsäure.		Diacetamid.
Θ_2H_3N	+	$\Theta_2H_4\Theta_2$	=	$\Theta_4H_7\Theta_2N$

Es scheint endlich bei jeder Rectification des Acetamids in geringer Menge erzeugt zu werden, indem das Acetamid zu Ammoniak und Diacetamid zerfällt. (Kekulé.)

Aethylacetamid: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$; ist von Wurtz *) durch zwei Re- 868.
actionen erhalten worden. Es entsteht beim Verdampfen einer Auflösung von Essigäther in wässrigem Aethylamin (vgl. §. 721).

Essigäther.	Aethylamin.		Alkohol.		Aethylacetamid.
$\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$	=	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$

oder bei gelindem Erwärmen von Cyansäureäther mit Essigsäurehydrat (vgl. §. 670):

Cyansäure-äthyläther.	Essigsäure.		Aethylacet-amid.		Kohlensäure.
$N\left\{\begin{matrix}\Theta''\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	+	$\Theta\Theta_2$

Das Aethylacetamid siedet bei 205°; es zerfällt beim Kochen mit Kali in essigsaures Salz und Aethylamin.

Aethyldiacetamid: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N$. Von Wurtz **) durch Erhitzen 869.
von Cyansäureäther mit Essigsäureanhydrid auf 180—200° erhalten:

Cyansäure-äthyläther.	Essigsäure-anhydrid.		Aethyldiacet-amid.		Kohlensäure.
$N\left\{\begin{matrix}\Theta''\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$N\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	+	$\Theta\Theta_2$

es ist eine bei 185—192° siedende Flüssigkeit.

Das Aethylacetamid steht zum Acetamid, das Aethyldiacetamid zum Diacetamid in derselben Beziehung wie der Essigsäureäthyläther zur Essigsäure.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXVI. — LXXXVIII. 315.
**) ibid. LXXXVIII. 375.

Substitutionsproducte der Acetylverbindungen.

Substitutionsproducte der Essigsäure.

870. **Chlorsubstitutionsproducte.** Die bei directer Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat entstehenden Substitutionsproducte sind schon seit lange bekannt. Ihre Entdeckung und ihr Verhalten sind von nicht geringem Einfluss auf die Entwicklung der chemischen Theorien gewesen (vgl. 110, 116, 119). Die **Trichloressigsäure** wurde 1838 von Dumas *) entdeckt; die **Monochloressigsäure**, von Leblanc schon 1844 beobachtet, wurde in neuerer Zeit von R. Hoffmann **) genauer untersucht. — Die **Bichloressigsäure** ist bis jetzt noch nicht dargestellt; da indess das Rohproduct der Einwirkung von Chlor auf Essigsäure an Chlor um so reicher wird je höher der Siedepunkt und ohne dass Trichloressigsäure darin enthalten ist (die an dem durch Zersetzung entstehenden Chloroform leicht nachzuweisen wäre) (Hoffmann); und da dieses Product beim Behandeln mit Alkohol ein Gemenge von Aetherarten bildet, aus welchem Bichloressigäther gewonnen werden kann (vgl. §. 878), so ist ihre Existenz kaum zweifelhaft.

871. **Monochloressigsäure:** $\Theta_2H_3Cl\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Sie entsteht, wenn Chlor bei zerstreutem Licht oder besser bei Einwirkung von directem Sonnenlicht auf den Dampf von überschüssiger Essigsäure einwirkt.

Zur Darstellung leitet man trocknes Chlorgas auf die Oberfläche von Eisessig, welcher in einer Retorte durch ein Bad von salpetersaurem Natron auf 120° erhitzt und der Einwirkung der Sonnenstrahlen ausgesetzt ist. An hellen Sommertagen wird selbst bei raschem Chlorstrom alles Chlor absorbirt. Die Retorte wird so gestellt, dass die im Retortenhals und im Kühlrohr sich verdichtenden Dämpfe stets wieder zurückfliessen. Nach beendigter Einwirkung wird das Product der Destillation unterworfen, wobei die Monochloressigsäure zwischen 185—187° überdestillirt. (Hoffmann.)

Die **Monochloressigsäure** entsteht auch durch Einwirkung von **Monochloracetylchlorid** auf Wasser (vgl. §. 883).

Die Monochloressigsäure bildet wohlausgebildete Krystalle, sie schmilzt bei 62° und siedet bei 185° — 187°,8. — Sie zerfliesst an feuchter Luft und ist in Wasser äusserst löslich. Sie bildet wie die Essigsäure mit Kali ein sehr lösliches, **neutrales** Salz: $\Theta_2H_2ClK\Theta_2 + 1\frac{1}{2}H_2\Theta$ und ausserdem ein übersaures Salz: $[\Theta_2H_2ClK\Theta_2, \Theta_2H_3\Theta l\Theta_2]$, welches bei Zusatz von Monochloressigsäure zur Lösung des neutralen Salzes in Krystallschuppen gefällt wird.

Das Barytsalz krystallisirt entweder in durchsichtigen wasserhaltigen Kry-

*) Ann. Chem. Pharm. XXXII. 101.
**) ibid. CII. 1.

stallen $\Theta_2H_2ClBa\Theta_2 + H_2\Theta$; oder in weissen Warzen, die das wasserfreie Salz sind *). (Kekulé). Das Silbersalz ist wasserfrei und in kaltem Wasser schwer löslich.

Beim Erhitzen der monochloressigsauren Salze in trocknem Zustand entsteht Chlormetall und **Glycolid** (vgl. §. 797):

Monochloressig- saures Kali. — Glycolid.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta.\Theta \quad + \quad KCl$$

Bei anhaltendem Kochen der wässrigen Lösung oder besser beim Erhitzen dieser Lösung auf 120° tritt dieselbe Zersetzung ein, nur wird statt des Glycolid's **Glycolsäure** erzeugt:

Monochloressigsaures Kali. — Glycolsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad H_2\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad + \quad KCl.$$

Das Ammoniaksalz der Monochloressigsäure wird, wenn man es für sich erhitzt, gerade so zersetzt wie das Kalisalz, es bildet neben Chlorammonium **Glycolid** und **Glycolsäure** **); wird es dagegen mit einem Ueberschuss von starker Ammoniaklösung in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so entsteht **Glycocoll** ***).

Monochloressigsaures Ammoniak. — Glycocoll.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl\Theta\\ NH_4\end{matrix}\right\}\Theta \quad + \quad NH_3 \quad = \quad \Theta_2H_5N\Theta_2 \quad + \quad NH_4Cl.$$

Trichloressigsäure: $\Theta_2Cl_3H\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$. Sie entsteht bei 872.
Einwirkung von überschüssigem Chlor auf Essigsäure (Dumas), bei Oxydation des Chlorals (§. 885) (Kolbe), bei Einwirkung von Wasser auf Trichloracetylchlorid (§. 884), als Zersetzungsproduct des Perchloräthyläthers und der Chloroxethose (vgl. §. 689). — Sie bildet sich endlich wenn unter Einwirkung der Sonnenstrahlen Chlor bei Gegenwart von Wasser auf den Chlorkohlenstoff: Θ_2Cl_4 einwirkt (Kolbe) †).

Diese letztere Bildungsweise ist desshalb von besonderem Interesse, weil sie eine vollständige Synthese der Essigsäure, d. h. eine künstliche Bildung aus den Elementen selbst, möglich macht (vgl. §. 853).

*) Vgl. Hoffmann, loc. cit. S. 16.

**) Kekulé, Ann. Chem. Pharm. CV. 286; und neuere Versuche.

***) Cahours, ibid. CVII. 148.

†) Kolbe, ibid. LIV. 181.

Wird flüssiges Kohlenchlorid (Θ_2Cl_4) unter einer Wasserschicht in einer mit Chlorgas gefüllten Flasche dem Sonnenlicht ausgesetzt, so entsteht, neben viel Anderthalbchlorkohlenstoff (Θ_2Cl_6), Trichloressigsäure. Der Vorgang ist offenbar folgender: durch Einwirkung von Chlor auf Kohlenchlorid (Θ_2Cl_4) entsteht zuerst Anderthalbchlorkohlenstoff (Θ_2Cl_6), dieser wirkt im Moment des Entstehens auf 2 Molecüle Wasser ein, indem Trichloressigsäure und Salzsäure erzeugt werden:

Anderhalb-chlorkohlenstoff.				Trichloressig-säure.		
Θ_2Cl_6	+	$2H_2\Theta$	=	$\Theta_2Cl_3H\Theta_2$	+	$3HCl$

Der Anderthalbchlorkohlenstoff verhält sich also bei dieser Reaction wie das Chlorid eines dreiatomigen Radicals ($\overset{\prime\prime\prime}{\Theta_2Cl_3}.Cl_3$) und die Bildung der Trichloressigsäure ist völlig analog der Bildung der Ameisensäure aus Chloroform (vgl. §. 823).

Da nun das Kohlenchlorid Θ_2Cl_4 durch Einwirkung von Glühhitze auf Doppeltchlorkohlenstoff ΘCl_4 (§. 640) erzeugt wird, da dieser bei Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff (ΘS_2) entsteht und da der Schwefelkohlenstoff leicht durch directe Vereinigung der ihn zusammensetzenden Elemente erhalten werden kann; so ist die Darstellung der Trichloressigsäure aus den Elementen selbst möglich. Nun kann aber die Trichloressigsäure mit Leichtigkeit in Essigsäure übergeführt werden (siehe unten), es ist also, freilich auf nicht gerade kurzem Weg, die Möglichkeit gegeben, die Essigsäure aus den Elementen selbst künstlich darzustellen.

Zur Darstellung der Trichloressigsäure aus Essigsäure und Chlor wird Eisessig in mit trocknem Chlorgas gefüllte Flaschen eingebracht und die Flaschen dann dem directem Sonnenlicht ausgesetzt. (Auf ein Liter Chlorgas dürfen höchstens 0,9 Gr. Eisessig angewandt werden.) Das Product wird in Wasser gelöst und die Trichloressigsäure durch Krystallisation von der gleichzeitig gebildeten Oxalsäure getrennt.

Die Trichloressigsäure krystallisirt in wohlausgebildeten rhomboedrischen Krystallen; sie schmilzt bei 46° und siedet bei 195°—200°. Sie ist zerfliesslich. Von den Salzen der Trichloressigsäure ist das Kali und Ammoniaksalz sehr löslich, selbst das Silbersalz ist in Wasser löslich.

Die Trichloressigsäure wird von Kalilauge und wässrigem Ammoniak schon bei gelindem Erwärmen zersetzt, in Kohlensäure und Chloroform:

Trichloressigsäure.		Chloroform.		
$\Theta_2HCl_3\Theta_2$	=	ΘHCl_3	+	$\Theta\Theta_2$

Diese Zersetzung ist, wie früher schon erwähnt, völlig analog der Bildung von Grubengas bei Einwirkung von Kali auf ein essigsaures Salz (§§. 819, 236).

Durch Kalium- oder Natriumamalgam, durch Zink oder durch den galvanischen Strom kann die Trichloressigsäure wieder in Essigsäure übergeführt werden (Melsens, Kolbe).

Bromsubstitutionsproducte. Die Bromsubstitutionsproducte der Essigsäure sind von Perkin und Duppa*) untersucht worden. Brom wirkt auf Essigsäure bei der Temperatur von 100° selbst im Sonnenlicht nicht ein. Bei etwa 146° erfolgt die Einwirkung schon im Dunkeln sehr rasch. 873.

Zur Darstellung der gebromten Essigsäuren erhitzt man am besten 3 Th. Essigsäurehydrat mit 4 Th. Brom in einer zugeschmolzenen Röhre auf 150°. Der Ueberschuss von Essigsäure dient zur Absorption der gebildeten Bromwasserstoffsäure. Das Product wird abdestillirt bis das Thermometer auf 200° gestiegen ist. Die rückständige Masse, ein Gemenge von Monobromessigsäure und Bibromessigsäure, erstarrt beim Erkalten krystallinisch; sie wird auf 130° erhitzt und Kohlensäure durchgeleitet bis kein Bromwasserstoff mehr entweicht. Man verdünnt dann mit dem 10fachen Volum Wasser, sättigt in der Siedhitze mit kohlensaurem Blei, lässt einige Stunden stehen, und filtrirt ab. Da das bibromessigsaure Blei weit löslicher ist als das monobromessigsaure, so bleibt alle Bibromessigsäure als Bleisalz in Lösung und der krystallinische, auf dem Filter bleibende Niederschlag gibt bei Zersetzung mit Schwefelwasserstoff reine Monobromessigsäure.

Zur Darstellung der Bibromessigsäure leitet man durch siedende Monobromessigsäure im Sonnenlicht Bromdämpfe und entfernt aus dem Product die gelöste Bromwasserstoffsäure indem man auf 120° erhitzt und Kohlensäure durchleitet.

Monobromessigsäure: $\Theta_2H_3Br\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Sie krystallirt leicht in Rhomboedern; sie schmilzt unter 100° und siedet bei 208°. Sie ist in Wasser und Alkohol löslich und an feuchter Luft sehr zerfliesslich. 874.

Durch Zink wird sie in Essigsäure übergeführt. Beim Erhitzen in einer verschlossenen Röhre erleidet sie eine sonderbare Zersetzung, es entsteht Bibromessigsäure neben Kohlenoxyd etc., vielleicht nach der Gleichung:

Monobromessigsäure. Bibromessigsäure.

$$3\ \Theta_2H_3Br\Theta_2 = \Theta_2H_2Br_2\Theta_2 + 3\,\Theta\Theta + \Theta H_4 + HBr + H_2\Theta$$

Die Alkalisalze der Monobromessigsäure sind löslich und krystallisirbar. Das Blei- und Silbersalz sind krystallinische Niederschläge. Das Bleisalz kann aus heissem Wasser umkrystallisirt werden, das Silbersalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Bromsilber und Glycolsäure. Das Ammoniaksalz gibt beim Erhitzen mit überschüssigem Ammoniak Glycocoll.

Bibromessigsäure: $\Theta_2H_2Br_2\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_2HBr_2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 225°—230° siedet und sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. Das Ammoniak- und das Kali-salz sind löslich und kry- 875.

*) Ann. Chem. Pharm. CV. 51; CVIII. 106; CX. 115.

stallisirbar, das Bleisalz ist selbst in kaltem Wasser sehr löslich; das Quecksilber- und Silbersalz sind krystallinische Niederschläge.

Erhitzt man das bibromessigsaure Silber mit Wasser auf 100⁰, so entsteht Bromsilber und Bromglycolsäure:

Bibromessigs. Silber. Bromglycolsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2HBr_2\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2HBr\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + AgBr.$$

Erhitzt man dasselbe Salz mit überschüssigem Silberoxyd, so wird alles Brom eliminirt und es entsteht Glyoxylsäure:

Bibromessigsäure. Glyoxylsäure.

$$\Theta_2H_2Br_2\Theta_2 + Ag_2\Theta + H_2\Theta = \Theta_2H_4\Theta_4 + 2\,AgBr.$$

876. Jodsubstitutionsproducte der Essigsäure. (Perkin und Duppa) *). Das Jod wirkt selbst beim Erhitzen auf 200⁰ nicht substituirend auf die Essigsäure ein; aber man kann auf indirectem Weg die Jodsubstitutionsproducte der Essigsäure darstellen. Erhitzt man nämlich Monobromessigsäure-äthyläther oder Bibromessigsäure-äthyläther mit Jodkalium, so wird das Brom gegen Jod ausgetauscht und man erhält den Aether der Monojod- oder der Bijod-essigsäure. Man hat:

Monobromessigsäureäther. Monojodessigsäureäther.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + KJ = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2J\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + KBr$$

Bibromessigsäureäther. Bijodessigsäureäther.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2HBr_2\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + 2KJ = \left.\begin{matrix}\Theta_2HJ_2\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + 2KBr.$$

Zur Abscheidung der Monojodessigsäure wird ihr Aether mit Barytwasser gekocht und das erhaltene Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt. Die Bijodessigsäure erhält man aus ihrem Aether, indem man diesen durch Schütteln mit Kalkmilch zersetzt und aus dem Kalksalz die Säure durch Zusatz von Chlorwasserstoffsäure fällt.

Monojodessigsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2J\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Sie krystallisirt leicht in farblosen rhombischen Tafeln; sie schmilzt bei 82⁰ und ist nicht zerfliesslich. Beim Erhitzen wird sie zersetzt. Das Silbersalz zerfällt leicht in Jodsilber und Glycolsäure.

Bijodessigsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_2HJ_2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Sie ist in Wasser wenig löslich,

*) Ann. Chem. Pharm. CXII. 125. — Compt. rend. Juni 1860. p. 1155.

löst sich aber leicht in Alkohol und Aether und krystallisirt beim Verdunsten dieser Lösungen in grossen Krystallen. Zersetzt man ein bijodessigsaures Salz durch eine Säure, so fällt die Bijodessigsäure als schweres, bald krystallinisch erstarrendes Oel aus.

Das bijodessigsaure Silber zerfällt beim Kochen mit Wasser in Jodsilber und Jodglycolsäure:

Bijodessigs. Silber. Jodglycolsäure.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2HJ_2\Theta \\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2HJ\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + AgJ$$

Substitutionsproducte der Essigsäureäther.

Substitutionsproducte der Aetherarten der Essigsäure können durch zwei völlig verschiedene Reactionen dargestellt werden. Man kann entweder aus einer substituirten Säure (oder dem entsprechenden Chlorid) durch Einwirkung eines Alkohols den Aether der substituirten Säure darstellen, oder man kann auf einen Aether der Essigsäure Chlor oder Brom einwirken lassen und so Substitutionsproducte des schon gebildeten Aethers darstellen. Für die nach der ersten Art erhaltenen Aether ist es durch die Art der Darstellung nachgewiesen, dass der Wasserstoff des Essigsäureradicals und nicht der des Alkoholradicals durch Chlor oder Brom vertreten ist. Bei den nach der zweiten Methode dargestellten substituirten Aethern ist es völlig unentschieden, ob die Substitution im Säureradical oder im Alkoholradical stattgefunden hat. 877.

I. Aether der substituirten Essigsäuren.

Die chlor-, brom- oder jodhaltigen Essigsäuren bilden im Allgemeinen sehr leicht Aetherarten. In den meisten Fällen entsteht schon bei längerem Stehen eines Gemenges der freien Säure mit Alkohol, oder wenigstens bei Erhitzen dieses Gemenges, die betreffende Aetherart. 878.

Man kennt bis jetzt die folgenden Aether substituirter Essigsäuren:

Monochloressig-äthyläther	$\Theta_4H_7Cl\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	Siedep. 143°,5
Trichloressig-äthyläther	$\Theta_4H_5Cl_3\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	„ 164°
Monobromessig-methyläther	$\Theta_3H_5Br\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta \\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	„ 144°
Monobromessig-äthyläther	$\Theta_4H_7Br\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	„ 159°
Monobromessig-amyläther	$\Theta_7H_{13}Br\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Br\Theta \\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$	„ 207°
Bibromessig-äthyläther	$\Theta_4H_6Br_2\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2HBr_2\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	
Monojodessig-äthyläther	$\Theta_4H_7J\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2J\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	
Bijodessig-äthyläther	$\Theta_4H_6J_2\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2HJ_2\Theta \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	

Der Monochloressig-äthyläther ist von Willm *) durch Einwirkung von Chloracetylchlorid (§ 883) auf Alkohol, der Trichloressig-äthyläther von Dumas **) durch Destillation von Alkohol, Schwefelsäure und trichloressigsaurem Kali erhalten worden.

Die Aether der gebromten Essigsäuren sind von Perkin u. Duppa ***) durch Einwirkung der Säure auf den betreffenden Alkohol, die Aether der jodhaltigen Essigsäuren durch Zersetzen der entsprechenden bromhaltigen Verbindungen mittelst Jodkalium dargestellt (vgl. §. 876).

Lässt man auf den bei 185° — 190° destillirenden Theil des Productes der Einwirkung von Chlor auf Essigsäurehydrat (§. 870) Alkohol einwirken, so wird ein Gemenge von Aethern erhalten, deren Chlorgehalt um so grösser ist, je höher der Siedepunkt:

Siedepunkt.	Chlorgehalt.
143°—144°	31,4 %
145°—148°	33,8 %
148°—152°	37,8 %
152°—157°	42,7 %
157°—164°	46,9 %

Das erste Product entspricht in Siedepunkt und Chlorgehalt nahezu dem Monochloressig-äthyläther (29 % Chlor); die beiden letzten enthalten annähernd die dem Bichloressig-äthyläther entsprechende Menge Chlor (45,22 %) †).

II. Substitutionsproducte der Essigsäureäther.

879. **Essigsäuremethyläther.** Bei Einwirkung von Chlor auf Essigsäuremethyläther im zerstreuten Tageslicht entsteht Bichloressigsäuremethyläther ††) $= \Theta_3H_4Cl_2\Theta_2$, eine bei 148° unter theilweiser Zersetzung siedende Flüssigkeit, die beim Kochen mit Wasser oder Alkalien in Ameisensäure, Essigsäure und Salzsäure zerfällt:

Bichloressigsäure-methyläther.				Ameisen-säure.		Essigsäure.		
$\Theta_3H_4Cl_2\Theta_2$	$+$	$2\,H_2\Theta$	$=$	$\Theta H_2\Theta_2$	$+$	$\Theta_2H_4\Theta_2$	$+$	$2\,HCl$

Nach dieser Zersetzung scheint es, als ob das Chlor im Alkoholradical und nicht im Säureradical enthalten sei.

Lässt man Chlor im Sonnenlicht auf Essigsäuremethyläther einwirken, so wird aller Wasserstoff durch Chlor vertreten und es entsteht: Perchloressigsäuremethyläther †††) $= \Theta_3Cl_6\Theta_2$. Der so erhaltene Aether ist identisch mit Perchlorameisenäthyläther (§. 836).

*) Ann. Chem. Pharm. CII. 109.

**) ibid. XXXII. 112.

***) Vgl. die bei den betreffenden Säuren angegebenen Abhandlungen.

†) G. C. Foster, Privatmittheilung.

††) Malaguti, Ann. Chem. Pharm. XXXII. 39.

†††) Cloëz, ibid. LX. 261.

Man hat

Perchlorameisensäureäthyläther.		Perchloressigsäuremethyläther.
$\left.\begin{matrix} \Theta Cl\Theta \\ \Theta_2Cl_5 \end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\left.\begin{matrix} \Theta_2Cl_3\Theta \\ \Theta Cl_3 \end{matrix}\right\}\Theta$

Man hätte danach erwarten sollen zwei isomere aber in ihren Eigenschaften verschiedene Substanzen zu erhalten. Der Versuch hat dagegen gezeigt, dass beide Substanzen nicht isomer, sondern in ihren physikalischen Eigenschaften und ihren chemischen Zesetzungen identisch sind.

Essigsäureäthyläther. Chlor wirkt auf Essigsäureäthyläther selbst in zerstreutem Tageslicht stark ein. Nach Malaguti und Leblanc wird wesentlich Bichloressigsäureäthyläther erhalten. Nach Versuchen von Schillerup *) entsteht, wenn man die Einwirkung des Chlors so lange fortsetzt, bis dasselbe bei 100^0 unabsorbirt entweicht, ein Gemenge verschiedener Substitutionsproducte, die durch fractionirte Destillation nicht getrennt werden können. 880.

Die analytischen Resultate machen es wahrscheinlich, dass dieses Gemenge aus den drei ersten Chlorsubstitutionsproducten des Essigäthers, d. h. aus einfach-, zweifach- und dreifach-gechlortem Essigäther besteht. Man fand:

Siedepunkt.	Chlorgehalt.
100^0—105^0	33.4 %
105^0—110^0	37.8 %
110^0—115^0	40.8 %

Das letzte Product rectificirt gab:

100^0—105^0	37.1 %
115^0—120^0	43.6 %

Das bei der ersten Destillation über 120^0 Siedende gab bei Rectification:

100^0—110^0	40.6 %
110^0—120^0	46.8 %
120^0—130^0	48.6 %
130^0—140^0	50.6 %

Die Rechnung verlangt:

$\Theta_4H_7Cl\Theta_2$	28.9 %
$\Theta_4H_6Cl_2\Theta_2$	45.2 %
$\Theta_4H_5Cl_3\Theta_2$	55.6 %

Bemerkenswerth ist noch, dass die Siedpunkte der so erhaltenen gechlorten Essigäther weit niedriger liegen als die der aus Chloressigsäure dargestellten Aether von entsprechendem Chlorgehalt.

Wird Essigsäureäthyläther zuerst im zerstreuten Tageslicht mit Chlor gesättigt und dann bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes und unter gleichzeitigem Erhitzen auf 110^0 noch andauernd mit Chlor behandelt, so wird aller Wasserstoff durch Chlor vertreten. Man erhält Perchlor-

*) Ann. Chem. Pharm. CXI. 129.

essigsäureäthyläther $= Є_4Cl_8Θ_2 = \left.\begin{matrix}Є_2Cl_3Θ\\Є_2Cl_5\end{matrix}\right\}Θ$, als durchdringend riechendes schweres Oel, welches sich beim Erhitzen auf 245⁰ in Trichloracetylchlorid (§. 884) umsetzt. Man hat:

Perchloressigsäureäthyläther.		Trichloracetylchlorid.
$Є_4Cl_8Θ_2$	=	$2\ Є_2Cl_3Θ.Cl.$

Diese Zersetzung des Perchloressigsäureäthyläthers entspricht vollständig der Spaltung des Perchlorameisenmethyläthers in Carbonylchlorid (Phosgen) und der des Perchlorameisenäthyläthers oder des identischen Perchloressigsäuremethyläthers in Trichloracetylchlorid und Carbonylchlorid (§. 836). Das Carbonylchlorid steht zur Ameisensäure und zum Methyl genau in derselben Beziehung wie das Trichloracetylchlorid zur Essigsäure und zum Aethyl; es kann als Chlorformylchlorid betrachtet werden: ($\overset{''}{Є}Θ.Cl_2 = \overset{'}{Є}ClΘ.Cl$).

Der Perchloressigsäureäthyläther zerfällt mit Wasser, mit Alkalien, mit Alkohol und mit Ammoniak genau wie das mit ihm isomere Trichloracetylchlorid.

Substitutionsproducte des Acetamids.

881. Die bis jetzt bekannten Substitutionsproducte des Acetamids sind nicht durch substituirende Einwirkung aus schon gebildetem Acetamid erhalten worden, sie sind vielmehr Producte der Einwirkung von Ammoniak auf einen Aether einer substituirten Essigsäure oder auf ein diesen Säuren entsprechendes Chorid.

Monochloracetamid $= Є_2H_4ClΘN = N\left\{\begin{matrix}Є_2H_2ClΘ\\H\\H\end{matrix}\right.$; von Willm *) durch Einwirkung von Ammoniak auf Monochloracetylchlorid (§. 883) erhalten, krystallisirt in glänzenden Blättern, es ist in 10 Th. Wasser von 24⁰ löslich; Alkohol löst es etwas leichter, Aether nicht.

Trichloracetamid $= Є_2H_2Cl_3ΘN = N\left\{\begin{matrix}Є_2Cl_3Θ\\H\\H\end{matrix}\right.$; von Cloëz 1845 entdeckt; entsteht bei Einwirkung von Ammoniak auf Trichloressigsäureäthyläther (§. 878), oder auf Trichloracetylchlorid (§. 884).

Auch bei Einwirkung von Perchloräthyläther (§. 689), Perchlorameisensäureäthyläther (§. 836) sowie dem mit diesem identischen Perchloressigsäuremethyläther (§. 879) und Perchloressigsäureäthyläther (§. 880) auf Ammoniak wird Trichloracetamid gebildet, was leicht erklärlich ist, wenn man sich erinnert, dass alle

*) Ann. Chem. Pharm. CII. 110.

diese Körper beim Erhitzen Chloracetylchlorid und bei Einwirkung von Wasser oder Alkalien Trichloressigsäure erzeugen.

Das Trichloracetamid ist in Wasser kaum löslich; es krystallisirt in farblosen Prismen, die bei 135° schmelzen, es siedet bei etwa 230° unter theilweiser Zersetzung.

Lässt man auf feuchtes Trichloracetamid im Sonnenlicht Chlorgas einwirken, so entsteht ein krystallisirbares in Aether und in Alkohol lösliches, in Wasser unlösliches Product: $\Theta_2HCl_4\Theta N$, welches von Cloëz Chloracetaminsäure genannt worden ist, weil es mit Kali und mit Ammoniak krystallisirende Verbindungen bildet. Dieser Körper ist wahrscheinlich: $N\left\{\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\Theta \\ Cl \\ H\end{matrix}\right.$ und steht demnach zum Trichloracetamid in ähnlicher Beziehung wie das Aethylbichloramin zum Aethylamin (vgl. §. 722).

Dibromacetamid $= \Theta_2H_3Br_2\Theta N = N\left\{\begin{matrix}\Theta_2HBr_2\Theta \\ H \\ H\end{matrix}\right.$; entsteht, wenn ein Aether der Dibromessigsäure durch Ammoniak zersetzt wird. Durch eine entsprechende Reaction wird aus einem Aether der Bijodessigsäure das Bijodacetamid $= \Theta_2H_3J_2\Theta N$ erhalten. Beide Amide sind krystallisirbar, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser wenig löslich. (Perkin und Duppa).

Substitutionsproducte des Aldehyds und des Acetylchlorids.

Wenn man den Aldehyd als Hydrür des Radicals Acetyl und das 882.
Acetylchlorid als das Chlorid desselben Radicals betrachtet, und wenn man annimmt, der Wasserstoff des Radicals könne durch Chlor vertreten werden, ohne dass die Verbindung ihren Typus und ihren chemischen Charakter ändert, so hätte man die folgenden Reihen von Verbindungen, in welchen je drei Glieder gleiche Zusammensetzung zeigen:

		empirische Formel.		
Aldehyd	$\Theta_2H_3\ \ \Theta.H$	$\Theta_2H_4\ \ \Theta$		
	$\Theta_2H_2Cl\ \Theta.H$	$\Theta_2H_3Cl\ \Theta$	$\Theta_2H_3\ \ \Theta.Cl$	Acetylchlorid.
	$\Theta_2H\ Cl_2\Theta.H$	$\Theta_2H_2Cl_2\Theta$	$\Theta_2H_2Cl\Theta.Cl$	Monochloracetylchlorid.
Chloral	$\Theta_2\ \ Cl_3\Theta.H$	$\Theta_2H\ Cl_3\Theta$	$\Theta_2HCl_2\Theta.Cl$	
		$\Theta_2\ \ Cl_3\Theta$	$\Theta_3\ \ Cl_3\Theta.Cl$	Trichloracetylchlorid.

Man sieht leicht, dass in jeder Reihe einzelne Glieder fehlen und zwar gerade diejenigen, die in der andern Reihe vorhanden sind; so also, dass, wenn man beide Reihen in einander schiebt, eine fortlaufende

Reihe von Verbindungen erhalten wird, die der empirischen Formel nach als Substitutionsproducte des Aldehyds betrachtet werden können. Es liegt demnach der Gedanke nahe, dass es wirklich nur Eine Reihe solcher Verbindungen gibt und dass es von der Anzahl der in der Verbindung enthaltenen Chloratome abhängig ist, ob dieselbe das Verhalten eines Aldehyds (Hydrürs) oder das Verhalten eines Chlorids zeigt. Bemerkenswerth ist jedenfalls, dass, nach neueren Versuchen von Wurtz *), bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd das Acetylchlorid (vgl. §. 841) und bei weiterer Einwirkung von Chlor auf dieses das Monochloracetylchlorid erhalten wird; während nach einer älteren Angabe von Fehling **) unter den Producten der Einwirkung von Chlor auf Aldehyd Chloral enthalten ist.

883. Monochloracetylchlorid: $\Theta_2H_2Cl_2\Theta = \Theta_2H_2Cl\Theta.Cl$; wurde von Wurtz durch Eintragen von Acetylchlorid in mit Chlor gefüllte Ballons erhalten; es entsteht auch bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Glycolsäure (vgl. §. 821. I.). Es siedet bei etwa 105⁰. Es zersetzt sich mit Wasser zu Salzsäure und Monochloressigsäure; es bildet mit Alkohol Monochloressigsäure-äthyläther (§. 878), mit Ammoniak Monochloracetamid (§. 881); verhält sich demnach wie das Chlorid des einfach gechlorten Essigsäureradicals.

884. Trichloracetylchlorid: $\Theta_2Cl_4\Theta = \Theta_2Cl_3\Theta.Cl$. Von Malaguti ***) 1844 entdeckt. Es entsteht, wie mehrfach erwähnt, sehr häufig bei Zersetzung völlig gechlorter Aether durch Hitze.

Der Perchloressigsäureäthyläther zerfällt gerade auf in 2 Molecüle Trichloracetylchlorid (vgl. §. 880); der Perchloressigsäuremethyläther (§. 879) und der identische Perchlorameisensäureäthyläther (§. 836) liefern Trichloracetylchlorid neben Carbonylchlorid; der Perchloräthyläther (§. 689) Trichloracetylchlorid neben Chlorkohlenstoff (Θ_2Cl_6); der Perchlorkohlensäureäthyläther gibt Trichloracetylchlorid neben Chlorkohlenstoff (Θ_2Cl_6) und Kohlensäure; der Perchloroxalsäureäthyläther zerfällt in Trichloracetylchlorid, Carbonylchlorid und Kohlenoxyd.

Es ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, die bei 118⁰ siedet; spec. Gew. 1,6. Es zersetzt sich mit Wasser allmälig zu Salzsäure und Trichloressigsäure; mit Alkohol gibt es Trichloressigsäure-äthyläther (§. 878); mit Ammoniak Trichloracetamid (§. 881). Durch Einwirkung von Phosphorwasserstoff entsteht ein phosphorhaltiges Amid, das Trichloracetylphosphid $= \Theta_2H_2Cl_3\Theta P$; eine krystallisirbare Substanz, die bis jetzt der einzige Repräsentant der vom Phosphorwasserstoff sich ableitenden und den phosphorhaltigen Basen (§§. 731 ff.) entsprechenden Amide ist.

*) Ann. Chem. Pharm. CII. 93.

**) ibid. XXXII. 25.

***) ibid. LVI. 268.

Chloral, Trichloraldehyd: $C_2HCl_3O = C_2Cl_3O.H$. Von Liebig *) 1832 entdeckt, von Dumas und von Städeler **) untersucht. Es entsteht bei lange fortgesetzter Einwirkung von Chlor auf Alkohol (vgl. §. 647) (Liebig) und bei Destillation von Stärke oder Zucker (1 Th.) mit Salzsäure (7 Th.) und Braunstein (3 Th.) (Städeler). 885.

Zur Darstellung des Chlorals aus Alkohol leitet man durch möglichst absoluten Alkohol anfangs unter Abkühlen später unter Erhitzen trocknes Chlorgas; der Alkohol geht, während Ströme von Salzsäure entweichen, in eine dicke Flüssigkeit über, die sich während der Operation in zwei Schichten trennt, durch fortgesetztes Chloreinleiten aber wieder homogen wird. Das Einleiten des Chlors muss möglichst lange fortgesetzt werden, sonst wird statt des Chlorals wesentlich ein Gemenge von gechlorten Acetalen (§. 892) erhalten. Das Endproduct der Reaction, unreines Chloralhydrat, erstarrt bei längerem Stehen krystallinisch. Schüttelt man es direct mit dem mehrfachen Volum Schwefelsäure, so scheidet sich eine oben aufschwimmende Schicht von Chloral aus, die bei mehrstündigem Stehen in die unlösliche Modification übergeht. Zur Darstellung von reinem Chloral aus diesem Rohproduct kann man entweder direct mit dem mehrfachen Volum Schwefelsäure schütteln und destilliren; oder man lässt das nach dem Schütteln mit Schwefelsäure abgeschiedene Chloral in unlösliches Chloral übergehen, wascht dieses mit Wasser, trocknet es gut und erhitzt es, wobei es sich bei 180° in flüssiges Chloral umwandelt, welches überdestillirt. Jedenfalls muss das Product nochmals über Schwefelsäure und zuletzt zur Entfernung der Salzsäure über gebranntem Kalk rectificirt und nur das bei 94—99° überdestillirende aufgefangen werden. — Will man neben dem Chloral auch die gechlorten Acetale gewinnen, so schüttelt man das Rohproduct mit Wasser, trennt das unlösliche Oel von der wässrigen Lösung des Chloralhydrats, dampft diese letztere ein und destillirt mit Schwefelsäure.

Das Chloral ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, von durchdringendem eigenthümlichem Geruch; seine Dämpfe greifen die Augen heftig an. Es siedet bei 94,4°, Dumas (99° Kopp); spec. Gew. 1,502. — Es löst sich leicht und unter Erhitzen in Wasser, indem Chloralhydrat entsteht.

Es verhält sich in vielen Reactionen dem Aldehyd analog; es bildet mit sauren schwefligsauren Salzen krystallisirende Verbindungen; mit Ammoniak entsteht eine Verbindung, die das Silber in spiegelnder Form reducirt; Schwefelwasserstoff fällt aus der wässrigen und aus der ammoniakalischen Lösung schwefelhaltige Verbindungen, von denen die erstere wahrscheinlich dem Sulfaldehyd (§. 842), die letztere dem Thialdin (§. 843) entspricht (Städeler) ***). Durch Kochen mit concentrirter Schwefelsäure wird es oxydirt und zum Theil in Trichloressigsäure übergeführt (Kolbe).

Nach allen diesen Reactionen entspricht das Chloral dem Aldehyd. Betrachtet man diesen als Hydrür des Radicals: C_2H_3O (vgl. §. 841), so ist das Chloral 886.

*) Ann. Chem. Pharm. I. 189.

**) ibid. LXI. 101.

***) ibid. CVI. 253.

das Hydrür des gechlorten Radicals: $\Theta_2Cl_3\Theta$, welches auch in der Trichloressigsäure, dem Trichloracetamid und dem Trichloracetylchlorid angenommen werden kann. Betrachtet man dagegen den Aldehyd als: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$, (vgl. §. 850), so ist das Chloral: $\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Diese letztere Formel bringt das Chloral in einfache Beziehung zu der §. 689 beschriebenen Oxethose. Die Oxethose verhält sich zum Chloral wie der Aldehydäther (§. 850.2) zum Aldehyd; sie kann als ein Substitutionsproduct des Aldehydäthers betrachtet werden:

Aldehyd.	Chloral.	Aldehydäther.	Oxethose.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\\\Theta_2H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2Cl_3\\\Theta_2Cl_3\end{matrix}\right\}\Theta$

Die Oxethose steht demnach zum Trichloräthyläther (§. 689) genau in derselben Beziehung, wie der Aldehydäther zum Aethyläther und wie der Aldehyd zum Alkohol.

887. Wässrige Alkalien zersetzen das Chloral in Chloroform und ameisensaures Salz. Man hat:

Chloral. Kalihydrat. Chloroform. Ameisens. Kali.

$$\frac{\Theta Cl_3}{\underset{H}{\Theta\ \Theta}} \quad \left.\begin{matrix}H\\K\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \Theta HCl_3 \quad + \quad \left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta$$

Erhitzt man Chloral mit Salpetersäure, so entsteht (neben der Trichloressigsäure) auch Chlorpikrin (Kekulé) *). Die Zersetzung kann durch das Schema versinnlicht werden:

Chloral. Salpetersäure. Chlorpikrin. Ameisensäure.

$$\frac{\Theta Cl_3}{\underset{H}{\Theta\ \Theta}} \quad \left.\begin{matrix}N\Theta_2\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \Theta(N\Theta_2)Cl_3 \quad + \quad \Theta H_2\Theta_2$$

Mischt man Chloral mit einer Lösung von Alkoholnatrium in Alkohol, so wird es unter Erhitzung zersetzt; es entsteht: Chloroform und Ameisensäure-äthyläther (Kekulé).

Chloral. Alkohol. Chloroform. Ameisensäure-äthyläther.

$$\frac{\Theta Cl_3}{\underset{H}{\Theta\ \Theta}} \quad \left.\begin{matrix}H\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \Theta HCl_3 \quad + \quad \left.\begin{matrix}\Theta H\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$$

Beide Zersetzungen entsprechen vollständig der Bildung von Methylwasserstoff beim Erhitzen eines essigsauren Salzes mit Kalihydrat (§. 795) und ferner der Bildung der Aldehyde und der Acetone beim Erhitzen der Salze oder Salzgemenge der fetten Säuren (§. 808).

888. Chloralhydrat: $\Theta_2HCl_3\Theta + H_2\Theta$. Lässt man Chloral an feuchter Luft stehen, oder verdunstet man eine Lösung von Chloral in Wasser,

*) Ann. Chem. Pharm. CVI. 144.

so erhält man schöne Krystalle von Chloralhydrat. Es riecht eigenthümlich, von Chloral völlig verschieden; es sublimirt schon bei gewöhnlicher Temperatur, siedet aber erst bei 120°. Durch Schütteln mit Schwefelsäure wird es durch Wasserentziehung in Chloral verwandelt.

Die Dämpfe des Chloralhydrats scheinen ein Gemenge von Wasserdampf und Chloral zu sein; wenigstens ist die Dampfdichte nur halb so gross, als die aus dem Moleculargewicht berechnete; gefunden: 2.76, berechnet: 5.06; (vgl. §. 402).

Metachloral, unlösliches Chloral, hat man die weisse, 889.
amorphe, mit dem Chloral isomere Substanz genannt, in welche selbst reines Chloral beim Aufbewahren allmälig übergeht, und die besonders leicht entsteht, wenn flüssiges Chloral bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelsäure in Berührung ist. Das unlösliche Chloral wird von Wasser nicht gelöst, es geht beim Erhitzen auf 180—200° in gewöhnliches Chloral über; es steht also wahrscheinlich zum Chloral in derselben Beziehung wie der Metaldehyd (§. 839) zum Aldehyd.

Chloralid $= \Theta_5H_2Cl_6\Theta_3$ *). Entsteht beim Erhitzen von flüssi- 890.
gem Chloral mit concentrirter oder mit rauchender Schwefelsäure. Es ist in Wasser und in kaltem Alkohol fast unlöslich. Aus heissem Alkohol oder aus Aetheralkohol krystallisirt es in weissen Nadeln oder in grossen Prismen. Es schmilzt bei 112° und siedet bei 260°.

Die chemische Natur des Chloralid's ist noch nicht erkannt. Es enthält die Elemente von 3 Chloral — 1 Chloroform oder von 2 Chloral + Kohlenoxyd.

Bromal: $\Theta_2HBr_3\Theta$. Durch Einwirkung von Brom auf absoluten Alkohol 891.
hat Löwig **) ein dem Chloral entsprechendes Bromal dargestellt, welches mit Wasser eine krystallisirende Verbindung: Bromalhydrat liefert.

Substitutionsproducte des Acetals.

Durch Einwirkung oxydirender Substanzen auf Alkohol, z. B. durch 892.
Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure, entsteht Acetal (§. 847). Lässt man Chlor auf wässrigen Alkohol einwirken, so entsteht ebenfalls Acetal (Stas); bei längerer Einwirkung des Chlors findet dann Substitution des gebildeten Acetals statt und es entstehen gechlorte Acetale (Dumas, Lieben ***). Man kennt bis jetzt die folgenden:

Monochloracetal	$= \Theta_6H_{13}Cl\,\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3Cl\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}$	Siedep. 150—160°.
Dichloracetal	$= \Theta_6H_{12}Cl_2\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl_2\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}$	„ 170—185°.
Trichloracetal	$= \Theta_6H_{11}Cl_3\Theta_2$	$= \left.\begin{matrix}\Theta_2HCl_3\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\\Theta\end{matrix}$	

*) Städeler, Ann. Chem. Pharm. LXI. 104; CVI. 253; Kekulé, ibid. CV. 293.
**) Ann. Chem. Pharm. III. 288.
***) ibid. CIV. 114.

Die beiden ersteren entstehen bei Einwirkung von Chlor auf 80 procentigen Alkohol; das Trichloracetal wird bei Anwendung von absolutem Alkohol erhalten, seine Bildung geht der des Chlorals voraus (vgl. §. 885), und dieses ist vielleicht ein Zersetzungsproduct des Trichloracetals. Man könnte dann die Einwirkung des Chlors auf Alkohol (§. 647) ausdrücken durch die Formeln:

$\Theta_2H_6\Theta$	$+ Cl_2$	$=$	$2HCl$	$+ \Theta_2H_4\Theta$		Aldehyd.
$\Theta_2H_4\Theta$	$+ 2\Theta_2H_6\Theta$	$=$	$H_2\Theta$	$+ \Theta_6H_{14}\Theta_2$		Acetal.
$\Theta_6H_{14}\Theta_2$	$+ Cl_2$	$=$	HCl	$+ \Theta_6H_{13}Cl\Theta_2$		Monochloracetal.
$\Theta_6H_{13}Cl\Theta_2$	$+ Cl_2$	$=$	HCl	$+ \Theta_6H_{12}Cl_2\Theta_2$		Bichloracetal.
$\Theta_6H_{12}Cl_2\Theta_2$	$+ Cl_2$	$=$	HCl	$+ \Theta_6H_{11}Cl_3\Theta_2$		Trichloracetal.
$\Theta_6H_{11}Cl_3\Theta_2$	$+ 2HCl$	$=$	$H_2\Theta$	$+ 2\Theta_2H_5Cl$	$+ \Theta_2HCl_3\Theta$	Chloral.

An die eben besprochenen Körper schliesst sich noch ein chlorhaltiges, bei 120° siedendes Product an, welches Wurtz *) bei Einwirkung von Chlor auf Aldehyd erhielt, und das seiner Zusammensetzung nach ($\Theta_4H_7Cl\Theta_2$) als Chlorsubstitutionsproduct einer mit dem Aldehyd polymeren Substanz, vielleicht des Acraldehyds (§. 839) betrachtet werden kann.

Durch Einwirkung von Chlor und von Brom auf Methylalkohol hat Cloëz **) zwei Substanzen erhalten, die mit dem Chloral und Bromal isomer zu sein scheinen und als Parachloralid: $\Theta_2HCl_3\Theta$ und Parabromalid bezeichnet werden. Beide Körper lassen, wenn anders die für sie mitgetheilten Formeln richtig sind, bis jetzt keinerlei Deutung zu.

Fette Säuren: $\Theta_nH_{2n}\Theta_2$.

893. Ein Verzeichniss der bis jetzt bekannten fetten Säuren wurde §. 828 gegeben. Es sind dort gleichzeitig die wichtigsten physikalischen Eigenschaften (Siedepunkt und Schmelzpunkt) für jede einzelne Säure beigefügt, die Beziehungen der physikalischen Eigenschaften zur Zusammensetzung besprochen und ausserdem allgemeine Bemerkungen über Vorkommen, Bildung etc. zusammengestellt (vgl. ferner §§. 817). Die zwei ersten Glieder der Reihe, Ameisensäure und Essigsäure, sind im Vorhergehenden ausführlich mit allen Abkömmlingen abgehandelt. Da nun die übrigen fetten Säuren und ihre Abkömmlinge, soweit dieselben bis jetzt untersucht sind, die grösste Analogie mit der Essigsäure und den von diesen sich herleitenden Verbindungen zeigen, so genügt eine kurze Angabe von Vorkommen und Darstellung dieser Substanzen und es ist nur dann eine speciellere Beschreibung nöthig, wenn die betreffende Verbindung praktisch wichtig ist; oder wenn sie ein theoretisch interessantes und von dem der übrigen fetten Säuren abweichendes Verhalten zeigt.

*) Ann. Chem. Pharm. CII. 94.
**) ibid. CXI. 178.

Zunächst mag erwähnt werden, dass man häufig die Reihe der fetten Säuren in zwei Abtheilungen trennt; indem man als flüssige Fettsäuren die niederen, meist bei gewöhnlicher Temperatur flüssigen und und unzersetzt flüchtigen Säuren (etwa bis zur Caprinsäure) zusammenfasst, während man die an Kohlenstoff reicheren, bei gewöhnlicher Temperatur festen und nur unter theilweiser Zersetzung flüchtigen, als feste Fettsäuren bezeichnet.

In Betreff der Darstellung der fetten Säuren muss noch bemerkt werden, dass viele, namentlich die festen Fettsäuren, einzig aus den sie fertig gebildet enthaltenden Substanzen, den Fetten dargestellt werden können; mit Ausnahme der Margarinsäure, die sogar nur künstlich, aus dem Cyanid des nächst-kohlenstoffärmeren Alkohols erhalten worden ist (während ihre Existenz in den Fetten zum mindesten zweifelhaft ist); und der Melissinsäure, die ebenfalls nicht fertig gebildet in der Natur gefunden, sondern durch Oxydation des Alkohols von gleichviel Kohlenstoffatomen erhalten wurde. Für manche der flüchtigen fetten Säuren bieten einzelne der früher erwähnten künstlichen Bildungsweisen gleichzeitig zweckmässige Methoden der Darstellung dar. Da z. B. jeder Alkohol entweder in die fette Säure von gleichem Kohlenstoffgehalt oder in die um 1 Atom Kohlenstoff reichere Säure übergeführt werden kann, so sind diejenigen Alkohole, die man sich leicht in grösserer Menge verschaffen kann, zweckmässige Ausgangspunkte für die Darstellung zweier fetten Säuren. Die Baldriansäure wird z. B. vortheilhaft durch directe Oxydation des Amylalkohols gewonnen. Die Oenanthsäure kann mit Vortheil aus dem Cyanid dieses Alkohols, dem Cyanamyl erhalten werden. Ebenso kann das Cyanid des gewöhnlichen Alkohols, das Cyanäthyl, mit Vortheil zur Darstellung der Propionsäure dienen. Für die Propionsäure ist ausserdem eine andere Bildungsweise, die indirecte Reduction der Milchsäure, eine zweckmässige Darstellungsmethode. Die Buttersäure endlich wird am einfachsten durch Gährung des Zuckers, besonders des Milchzuckers, gewonnen.

Da die natürlichen Fette stets Gemische verschiedener fetten Säuren 894. sind und da auch bei anderen Darstellungen, z. B. bei Oxydationen und selbst bei Gährung, meist verschiedene fette Säuren neben einander erhalten werden, so bieten diejenigen Methoden, nach welchen eine vollständige Trennung der verschiedenen fetten Säuren möglich ist, ein besonderes Interesse.

Flüchtige fette Säuren können durch öfter wiederholte fractionirte Destillation nur sehr unvollständig getrennt werden. Eine vollständige Trennung ist nur durch partielles Neutralisiren und Abdestilliren der nicht gebundenen Säure möglich.

Will man z. B. Buttersäure von Valeriansäure scheiden, so sättigt man einen Theil des Säuregemenges mit Kali oder Natron, fügt die übrige Säure zu und destillirt. Man erhält dann, je nach den Mengenverhältnissen in welchen beide

Säuren vorhanden waren, entweder im Destillat reine Buttersäure, während der Rückstand beide Säuren enthält, oder man hat im Destillat beide Säuren und der Rückstand enthält nur Valeriansäure. Die erste Operation gibt also eine der beiden Säuren rein. Durch ein- oder mehrmaliges Wiederholen der Operation, d. h. durch partielle Sättigung und Destillation des gemengten Destillats oder des aus dem Rückstand mit Schwefelsäure abgeschiedenen Säuregemenges, kann auch die andere Säure rein erhalten werden. — Enthält das Gemenge Essigsäure, so bleibt diese stets als saures essigsaures Kali im Destillationsrückstand (Liebig) *).

Die festen fetten Säuren können durch mehrfach wiederholtes Krystallisiren aus Alkohol nur in den wenigsten Fällen getrennt werden. Eine vollständige Trennung wird dagegen erreicht durch die von Heintz **) empfohlene Methode der partiellen Fällung ***).

Man fällt eine alkoholische Lösung des Säuregemenges mit einer zur völligen Zersetzung bei weitem ungenügenden Menge von in Alkohol gelöstem essigsaurem Blei oder essigsaurer Magnesia oder von in Wasser gelöstem essigsaurem Baryt. Man wiederholt mit der aus jedem Niederschlag abgeschiedenen Säure diese Behandlung so oft, bis man eine Säure erhält, die durch partielle Fällung nicht mehr weiter zerlegt werden kann, bis also die aus den zuerst und aus den zuletzt gefällten Salzen abgeschiedenen Säuren gleiche Zusammensetzung und gleiche Schmelzpunkte zeigen.

Nach dieser Methode hat man gefunden, dass manche der aus Fetten dargestellten Säuren, die man früher für chemische Individuen hielt, Gemenge verschiedener fetter Säuren sind. Man hat z. B. die früher als Margarinsäure bezeichnete Säure als ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure erkannt. Die nach dieser Methode angestellten Untersuchungen haben es ferner wahrscheinlich gemacht, dass in den natürlichen Fetten nur diejenigen fetten Säuren vorkommen, für welche die Anzahl der Kohlenstoffatome durch 2 theilbar ist.

Dass für die festen fetten Säuren der Schmelzpunkt das hauptsächlichste Kriterium der Reinheit ist, ist früher schon erwähnt worden; ebenso, dass Gemenge verschiedener fetten Säuren immer einen niedrigeren Schmelzpunkt zeigen als die am schwersten schmelzbare Säure des Gemenges, und häufig sogar Schmelzpunkte, die niedriger sind als der des am leichtesten schmelzbaren Gemengtheils (§. 489).

Propionsäure $= \Theta_3H_6\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$.

895. Sie wurde zuerst 1844 von Gottlieb †) durch Oxydation des Metacetons (§. 929) und durch Einwirkung von concentrirter Kalilauge auf

*) Ann. Chem. Pharm. LXXI. 355.

**) ibid. LXXX. 293. — Pogg. Ann. LXXXIV. 221. u. bes. Journ. prakt. Chem. LXVI. 1.

***) Vgl. auch Pebal, Ann. Chem. Pharm. XCI. 138.

†) Ann. Chem. Pharm. LII. 121.

Zucker erhalten. Redtenbacher *) beobachtete ihre Bildung bei Gährung des Glycerins. Strecker **) erhielt sie einmal als er Zucker mit Kreide und Käse bei einer 22° nicht übersteigenden Temperatur gähren liess. Dumas, Malaguti und Leblanc ***), so wie Frankland und Kolbe †) lehrten zuerst ihre synthetische Darstellung aus Cyanäthyl. Wanklyn ††) zeigte, dass sie durch directe Vereinigung von Natriumäthyl mit Kohlensäure entsteht (§. 767); Ulrich †††) erhielt sie durch indirecte Reduction der Milchsäure.

Zur Darstellung der Propionsäure zersetzt man Cyanäthyl durch Kochen mit Kalilauge, destillirt mit Schwefelsäure und trennt die Propionsäure von der gleichzeitig gebildeten Ameisensäure und Essigsäure, indem man die Ameisensäure durch Quecksilberoxyd zerstört und dann die Essigsäure dadurch entfernt, dass man Natronsalze darstellt und krystallisiren lässt, wobei das propionsaure Natron stets in der Mutterlauge bleibt (Williamson). — Oder man destillirt milchsauren Kalk mit Phosphorsuperchlorid und zersetzt das Destillat (Lactylchlorid = Chlorpropionylchlorid) mit Wasser und Zink.

Die Propionsäure riecht der Essigsäure ähnlich; sie löst sich in Wasser in jedem Verhältniss, wird aber durch Salze (z. B. Chlorcalcium) aus dieser Lösung abgeschieden. Ihre Salze sind in Wasser löslich und krystallisirbar.

Chlorpropionsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Diese der Monochloressigsäure (§. 871) entsprechende Verbindung wurde bis jetzt nicht durch Einwirkung von Chlor auf Propionsäure, sondern durch Zersetzung des bei Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorsuperchlorid entstehenden Chlorids (Lactylchlorid) durch Wasser erhalten. Ihr Silbersalz zerfällt beim Kochen mit Wasser in Chlorsilber und Milchsäure (Ulrich).

Nitropropionsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4(N\Theta_2)\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Durch Erhitzen von Butyral oder Butyron (§§. 920, 922) mit Salpetersäure und Fällen des Productes mit Wasser erhielt Chancel *) ein gelbes Oel; aus diesem wird durch Kali ein in goldgelben Schuppen krystallisirendes, beim Erhitzen verpuffendes Kalisalz erhalten, aus welchem durch Mineralsäuren die ölartige Säure wieder abgeschieden werden kann. Die Analyse der Salze führt zu der angegebenen Formel; Beziehungen zur Propionsäure sind indessen bis jetzt nicht nachgewiesen. Die Substanz hat desshalb Interesse, weil Nitrosubstitutionsproducte der fetten Säure bis jetzt nur sehr wenig bekannt sind (vgl. §. 898).

Buttersäure: $\Theta_4H_8\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Sie wurde von Chevreul 896.
gelegentlich seiner klassischen Untersuchungen über die Fette (1814) in

*) Ann. Chem. Pharm. LVII. 174.
**) ibid. XCII. 80.
***) ibid. LXIV. 332.
†) ibid. LXV. 228.
††) ibid. CVII. 125.
†††) ibid. CIX. 271.
*) ibid. LII. 295.

der Butter entdeckt; seitdem ist sie vielfach in thierischen Säften, z. B. der Fleischflüssigkeit, und in Secreten (namentlich Schweiss) beobachtet worden.

Man hat sie ferner im Johannisbrod (den Früchten von Ceratonia siliqua) und in den Früchten der Tamarinde (Tamarindus indica) gefunden. Sie entsteht ferner bei Oxydation und bei Fäulniss eiweissartiger Substanzen und in besonders grosser Menge bei der fauligen Gährung der Zuckerarten.

Zur Darstellung der Buttersäure empfiehlt Bensch *) 3 Kilogr. Rohrzucker mit 15 Gr. Weinsäure in 13 Kilogr. siedendem Wasser zu lösen und einige Tage stehen zu lassen; dann etwa 120 Gr. faulen Käse, den man in 4 Kilogr. saurer Milch vertheilt hat und 1,5 Kilogr. Kreide zuzusetzen und das Gemenge an einem etwa 30° — 35° warmen Ort sich selbst zu überlassen. Nach etwa 10 Tagen ist die Masse unter Bildung von milchsaurem Kalk breiartig geworden; später tritt Gasentwicklung ein und die Masse wird wieder dünnflüssig; nach 5 — 6 Wochen ist die Gährung beendigt. Man setzt zu der mit dem gleichem Volum Wasser verdünnten Lösung 4 Kilogr. krystallirte Sode, filtrirt vom gefällten kohlensauren Kalk ab, dampft auf etwa 5 Kilogr. ein und setzt 2,75 Kilogr., vorher mit Wasser verdünnte Schwefelsäure zu. Ein Theil der Buttersäure scheidet sich als Oelschicht aus, durch Destillation der Salzlösung kann die darin gelöste gewonnen werden. Durch Rectification des mit Chlorcalcium getrockneten Productes wird reine bei 156° siedende Buttersäure gewonnen.

Die Buttersäure ist eine farblose Flüssigkeit, die sich in Wasser, Alkohol und Aether löst. Da sie in Salzlösungen weniger löslich ist als in Wasser, wird sie durch leicht lösliche Salze aus der wässrigen Lösung ausgeschieden. In völlig reinem Zustand riecht sie nicht unangenehm; nach längerem Aufbewahren dagegen widerlich nach ranziger Butter.

Bei längerem Kochen mit Salpetersäure geht die Buttersäure in Bernsteinsäure über (vgl. §. 822). Bei Einwirkung von Chlor auf Buttersäure im Sonnenlicht entstehen Substitutionsproducte, die noch nicht näher untersucht sind **). Phosphorsuperchlorid erzeugt mit Buttersäure Butyrylchlorid (§. 909). Lässt man Bromdampf bei gewöhnlicher Temperatur auf buttersaures Silber einwirken, so entsteht Monobrombuttersäure (Borodine).

Thiobutyrylsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\H\end{matrix}\right\}S$ von Ulrich durch Einwirkung von Schwefelphosphor auf Buttersäure erhalten, ist eine widerwärtig riechende bei 130° siedende Flüssigkeit, die sich in Wasser wenig, leicht in Alkohol löst.

897. Butteressigsäure. Nöllner ***) erhielt 1841 als Product der Gährung von rohem weinsaurem Kalk eine eigenthümliche Säure von der Zusammensetzung der Propionsäure $\Theta_3H_6\Theta_2$. Limpricht u. v. Uslar †)

*) Ann. Chem. Pharm. LXI. 177.

**) Pelouze und Gélis, Ann. Chem. Pharm. LII. 289.

***) Ann. Chem. Pharm. XXXVIII. 299. Vgl. ferner: Nicklès, ibid. LXI. 343; Dumas, Malaguti u. Leblanc, ibid. LXIV. 329.

†) ibid. XCIV. 321.

zeigten später, dass diese Säure eigenthümliche Salze zu bilden im Stande ist, dass sie aber bei fractionirter Destillation in **Essigsäure** und **Buttersäure** zerfällt ($\Theta_6H_{12}\Theta_4 = \Theta_2H_4\Theta_2 + \Theta_4H_8\Theta_2$).

Valeriansäure. Baldriansäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$. Von **Chevreul** 1817 898.
im Delphinöl entdeckt. Die Baldriansäure scheint im Pflanzenreich ziemlich verbreitet zu sein; man hat sie in der Baldrianwurzel, der Angelikawurzel, der Wurzel vnn Athamanta oreoselinum, den Früchten von Viburnum opulus etc. gefunden. Sie entsteht häufig bei Oxydation von Fetten, bei Oxydation und auch bei Fäulniss eiweissartiger Substanzen etc. Der Amylalkohol (§. 694) liefert bei Oxydation Valeriansäure *) (neben Valeraldehyd und Valeriansäure-Amyläther).

Zur Darstellung der Valeriansäure eignet sich am besten die folgende Methode. Man lässt ein Gemenge von Amylalkohol (1 Th.) mit Schwefelsäure (2 Th.) langsam zu einer Lösung von saurem chromsaurem Kali (5 Th.) in Wasser zufliessen und erhitzt, sobald ohne Erwärmung keine Reaction stattfindet, längere Zeit mit aufwärts gerichtetem Kühlrohr, um den anfangs gebildeten Valeraldehyd zu Valerianräure zu oxydiren. Man destillirt dann ab, sättigt das Destillat mit kohlensaurem Natron, entfernt den Valeriansäure-Amyläther durch Destillation und destillirt die trockne Masse mit $^4/_5$ ihres Gewichtes Schwefelsäure, die mit der Hälfte Wasser verdünnt ist.

Die **Valeriansäure** ist eine farblose Flüssigkeit von eigenthümlichem Geruch; sie löst sich in 30 Th. Wasser von 12°; mit Alkohol und Aether ist sie mischbar.

Die Valeriansäure liefert bei Zersetzung ihres Kalisalzes durch den galvanischen Strom Butyl (§. 693); durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung gibt sie: Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure und Oxalsäure (Neubauer) **). Leitet man Valeriansäure in Dampfform durch eine glühende Röhre, so entsteht Kohlenoxyd, Kohlensäure und ein Gemenge von Kohlenwasserstoffen, in welchem viel **Propylen**: Θ_3H_6 enthalten ist (Hofmann) ***).

Nitrovaleriansäure: $\Theta_5H_9(N\Theta_2)\Theta_2$ wurde von Dessaignes †) durch 18tägiges ununterbrochenes Kochen von Valeriansäure mit concentrirter Salpetersäure erhalten. Sie krystallisirt in gelben Tafeln, die bei etwa 100° sublimiren.

Chlorsubstitutionsproducte der Valeriansäure ($\Theta_5H_7Cl_3\Theta_2$ und $\Theta_5H_6Cl_4\Theta_2$) ††) sind von Dumas und Stas durch Einwirkung von Chlor auf Valeriansäure erhalten worden. Durch Einwirkung von Brom auf valeriansaures Silber wird **Monobromvaleriansäure**: $\Theta_5H_9Br\Theta_2$ erhalten, sie ist eine farblose Flüssigkeit, die sich bei der Destillation zersetzt (Borodine).

*) Dumas u. Stas, Ann. Chem. Pharm. XXXV. 145. Balard, ibid. LII. 311.
**) Ann. Chem. Pharm. CVI. 62.
***) ibid. LXXVII. 161.
†) ibid. LXXIX. 374.
††) ibid. XXXV. 149.

899. **Capronsäure**: $\Theta_6H_{12}\Theta_2$. Sie findet sich in vielen Fetten. **Chevreul** entdeckte sie 1818 in der Butter; **Fehling** *) lehrte ihre Darstellung aus Cocosnussöl. Sie entsteht sehr häufig bei Oxydation von Fetten mit Salpetersäure, bei Oxydation eiweissartiger Substanzen etc. Sie entsteht ferner beim Erhitzen des Caproylalkohols (§. 696) mit Kali und kann synthetisch durch Zersetzung des Amylcyanids (§. 695) gewonnen werden (Frankland u. Kolbe) **). Die nach der letzteren Methode dargestellte Capronsäure lenkt, wie der Amylalkohol selbst, die Ebene des polarisirten Lichtes nach rechts ab, während die Säure aus Cocosnussöl optisch unwirksam ist (Wurtz) ***).

Die Capronsäure löst sich in 96 Th. Wasser und ist mit Alkohol mischbar.

Vaccinsäure hat Lerch †) eine, wie es scheint, der Butteressigsäure entsprechende Säure genannt, deren Barytsalz: $\Theta_5H_9Ba\Theta_2$ aus Butter erhalten wurde. Frisch dargestellt kann dieses Barytsalz umkrystallisirt werden, ohne sich zu verändern; ist es dagegen durch Liegen an der Luft verwittert, so krystallisiren aus der Lösung **buttersaurer** und **capronsaurer** Baryt neben einander ($2\Theta_5H_{10}\Theta_2 = \Theta_{10}H_{20}\Theta_4 = \Theta_4H_8\Theta_2 + \Theta_6H_{12}\Theta_2$).

900. **Oenanthylsäure** — $\Theta_7H_{14}\Theta_2$. Von **Laurent** 1837 als Oxydationsproduct mancher Fette entdeckt. Sie bildet sich namentlich bei Oxydation des Ricinusöls (Tilley) ††) und bei Oxydation des aus diesem durch Destillation entstehenden Oenanthols (Bussy vgl. §. 918). Sie riecht angenehm aromatisch und ist in Wasser nur wenig löslich.

Caprylsäure †††) — $\Theta_8H_{16}\Theta_2$. Von **Lerch** 1844 in der Butter entdeckt und seitdem auch in andern Fetten z. B. dem Cocosnussöl aufgefunden. Sie krystallisirt bei 10^0 in feinen Nadeln oder in Blättchen, die bei $14-15^0$ schmelzen; sie siedet bei 236^0-240^0.

Pelargonsäure *) $\Theta_9H_{18}\Theta_2$. Sie wurde von **Pless** 1846 in dem bei Destillation der Blätter von **Pelargonium roseum** mit Wasser entstehenden ätherischen Oel aufgefunden. **Redtenbacher** erhielt sie bei Oxydation der Oelsäure; **Gerhardt u. Cahours** durch Oxydation des Rautenöls.

Bei dieser letzteren Darstellung entsteht bisweilen eine eigenthümliche als

*) Ann. Chem. Pharm. LIII. 406.

**) ibid. LXIX. 303. und Brazier u. Gossleth, ibid. LXXV. 249.

***) ibid. CV. 295.

†) ibid. XLIX. 227.

††) ibid. XXXIX. 160.

†††) Vgl. bes. Lerch, Ann. Chem. Pharm. XLIX. 223. — Fehling, ibid. LIII. 399.

*) „ „ Pless, ibid. LIX. 54. — Redtenbacher, ibid. LIX. 52. — Gerhardt u. Cahours, ibid. LXVII. 245.

Stickoxyd-Pelargonsäure *) bezeichnete Substanz $\Theta_9H_{18}\Theta_2$, $N_2\Theta_2$; die bis jetzt fast ohne Analogie dasteht.

Oenanthsäure. Aus Oenanthäther (§. 907) haben Liebig und Pelouze eine Säure erhalten, die mit der Pelargonsäure grosse Aehnlichkeit zeigt und von manchen Chemikern für mit dieser identisch angesehen wird **).

Caprinsäure, Rutinsäure ***): $\Theta_{10}H_{20}\Theta_2$. Sie findet sich in vielen Fetten, namentlich in der Butter und im Cocosnussöl. Sie entsteht bei Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Rautenöl, welches wesentlich aus dem Aldehyd der Caprinsäure (§. 916) besteht (Gerhardt) (vgl. auch S. 430 Anm.).

Laurinsäure. Laurostearinsäure †): $\Theta_{12}H_{22}\Theta_2$. Die Glycerin- 901.
verbindung dieser Säure ist in den Lorbeeren (Laurus nobilis), den Pichurimbohnen (Nectandra Pichury) und dem Cocosnussfett (Cocos nucifera) aufgefunden worden.

Cocinsäure. Cocostearinsäure $\Theta_{13}H_{26}\Theta_2$. Die Existenz dieser aus dem Cocosnussöl dargestellten Säure ist durch neuere Versuche zweifelhaft geworden. Sie ist wahrscheinlich ein Gemenge verschiedener Säuren.

Myristinsäure ††): $\Theta_{14}H_{28}\Theta_2$. Von Playfair 1841 in der Muskatbutter (Myristica moschata) gefunden, kommt nach Heintz auch im Wallrath vor.

Bensäure: $\Theta_{15}H_{30}\Theta_2$ ist nach Walter in den Nüssen von Moringa aptera enthalten; sie schmilzt bei 52 — 53°.

Palmitinsäure †††): $\Theta_{16}H_{32}\Theta_2$. Die Palmitinsäure scheint eine der am häufigsten vorkommenden fetten Säuren zu sein; wenigstens machen es die Versuche von Heintz wahrscheinlich, dass alle früher als Margarinsäure bezeichneten fetten Säuren Gemenge sind von Palmitinsäure mit Stearinsäure, die nach der Methode der partiellen Fällung (§. 894) getrennt werden können. Sie findet sich in besonders reichlicher Menge, und zwar zum Theil (oft bis $^1/_3$) in freiem Zustand, im Palmöl. Sie entsteht beim Erhitzen von Cetylalkohol (§. 699) mit Kalihydrat oder Kalikalk (Dumas u. Stas) und beim Erhitzen der Oelsäure: $\Theta_{16}H_{30}\Theta_2$ mit Kalihydrat (Varrentrapp) vgl. §. 824.

Die Palmitinsäure krystallisirt aus alkoholischer Lösung in feinen

*) Vgl. auch Chiozza, ibid. LXXXV. 225.

**) Liebig u. Pelouze, ibid. XIX. 241.

***) Vgl. bes. Lerch, ibid. XLIX. 223. — Görgey, ibid. LXVI. 290. — Gerhardt, ibid. LXVII. 245.

†) Vgl. bes. Marsson, ibid. XLI. 333. — Sthamer, ibid. LIII. 390. — Görgey, ibid. LXVI. 290.

††) Playfair, Ann. Chem. Pharm. XXXVII. 152.

†††) Vgl. bes. Heintz, Ann. Chem. Pharm. LXXX. 299; LXXXIV. 297; LXXXVIII. 295.

weissen Nadeln; die geschmolzene Säure erstarrt beim Erkalten schuppig krystallinisch.

Durch Einwirkung von Chlor auf Palmitinsäure hat Fremy verschiedene Substitutionsproducte erhalten, die noch nicht näher untersucht sind.

902. Margarinsäure: $\Theta_{17}H_{34}\Theta_2$. Durch Zersetzung von Cyancetyl mit Kalilauge hat Becker*) eine feste fette Säure erhalten, die schuppig krystallinisch erstarrt. Nach Bildungsweise und Analyse ist diese Säure wirkliche Margarinsäure, der niedrige Schmelzpunkt (53⁰) scheint anzudeuten, dass die untersuchte Säure nicht völlig rein war.

Dass die von Chevreul als Margarinsäure bezeichnete Säure, die in fast allen Fetten enthalten ist, wahrscheinlich keine selbstständige Säure, sondern ein Gemenge von Palmitinsäure und Stearinsäure ist, wurde oben schon erwähnt. Es ist in der That für alle s. g. Margarinsäuren, die in neuerer Zeit untersucht worden sind, gelungen durch partielle Fällung Palmitinsäure und Stearinsäure abzuscheiden; und man erhält ferner durch Zusammenschmelzen von 1 Th. Stearinsäure mit 9 Th. Palmitinsäure ein Gemenge, welches, wie die aus Fetten dargestellte s. g. Margarinsäure bei 60⁰ schmilzt und nadlich krystallinisch erstarrt.

903. Stearinsäure **): $\Theta_{18}H_{36}\Theta_2$. Diese ebenfalls von Chevreul entdeckte Säure findet sich mit der Palmintinsäure in fast allen Fetten.

Zur Darstellung reiner Stearinsäure löst man gewöhnliche Seife in 6 Th. heissem Wasser und setzt 40—50 Th. kaltes Wasser zu, wodurch sich perlmutterglänzende Schuppen ausscheiden, die ein Gemenge von saurem palmitinsaurem und saurem stearinsaurem Natron sind. Man löst in heissem Alkohol und lässt erkalten; das weniger lösliche stearinsaure Salz scheidet sich zuerst aus und wird durch eine Säure zersetzt. Die so erhaltene Säure kann durch mehrmaliges Umkrystallisiren völlig von der löslicheren Palmitinsäure getrennt werden. Auch durch partielle Fällung kann die Stearinsäure leicht von andern fetten Säuren getrennt werden, sie wird dabei vor der Palmitinsäure gefällt.

Die reine Stearinsäure krystallisirt aus Alkohol in Blättchen und erstarrt schuppig krystallinisch. Sie schmilzt bei 69⁰,2.

Gemenge von Stearinsäure mit Palmitinsäure schmelzen, wie schon erwähnt (§. 489) bei Temperaturen, die niedriger liegen als die Schmelzpunkte der beiden Gemengtheile in reinem Zustand. Man fand z. B.:

*) Ann. Chem. Pharm. CII. 209 — Heintz, Pogg. Ann. CII. 257; Jahresber. 1857. 355.

**) Vgl. bes. Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. XXXV. 46. Gottlieb, ibid. LVII. 33. — Heintz, ibid. LXXXIV. 297.

Stearinsäure.	Palmitinsäure.	Schmelzpunkt.
100	0	69.2
80	20	65.3
60	40	60.3
40	60	56.3
30	70	55.1
10	90	60.1
0	100	62.0

Die gewöhnlichen Stearinkerzen sind solche Gemenge dieser beiden fetten Säuren. Die Methoden der fabrikmässigen Darstellung derselben werden später gelegentlich der Oelsäure mitgetheilt.

Arachinsäure *): $\Theta_{20}H_{40}\Theta_2$ wurde im Erdnussöl (Arachis hypogoea) von Gössmann aufgefunden.

Behensäure **): $\Theta_{22}H_{44}\Theta_2$ ist im Fett der Behennüsse (Moringa Nux Behen, Moringa oleifera) enthalten. Sie schmilzt bei 76°.

Cerotinsäure ***): $\Theta_{27}H_{54}\Theta_2$; findet sich im freien Zustand im 904.
Bienenwachs und als Cerotinsäure-Cerylläther im chinesischen Wachs. (Brodie.) Sie schmilzt bei 78° und krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in Körnern.

Behandelt man Bienenwachs mit siedendem Alkohol, so löst sich die Cerotinsäure (Cerin) auf und es bleibt Myricin (Palmitinsäure-Myricyläther). Zur völligen Reinigung der Cerotinsäure fällt man die heisse alkoholische Lösung mit einer heissen alkoholischen Lösung von Bleizucker, zieht den Niederschlag mit Alkohol und mit Aether aus, zersetzt mit concentrirter Essigsäure, wascht die abgeschiedene Säure mit siedendem Wasser und krystallisirt aus Alkohol um.

Melissinsäure †): $\Theta_{30}H_{60}\Theta_2$, sie ist nicht fertig gebildet in der Natur gefunden worden. Man erhält sie durch Erhitzen des Myricylalkohols (§. 704) mit Natronkalk. Sie gleicht der Cerotinsäure und schmilzt bei 88°—89°.

Anhydride der fetten Säuren.

Die Anhydride der fetten Säuren wurden von Gerhardt 1852 ent- 905.
deckt. Die Bildung und das chemische Verhalten der Anhydride ist oben (§. 813) besprochen; es genügt hier die bis jetzt bekannten Anhydride zusammenzustellen.

*) Gössmann, Ann. Chem. Pharm. LXXXIX. 1. — Gössmann u. Scheven, ibid. XCVII. 257.

**) Völcker, ibid. LXIV. 342. — Strecker, ibid. LXIV. 346.

***) Brodie, ibid. LXVII. 180.

†) Brodie, ibid. LXXI. 149.

	Formel.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
Essigsäure-anhydrid *)	$\left.\begin{matrix}C_2H_3O\\C_2H_3O\end{matrix}\right\}O$		138°
Propionsäure-anhydrid **)	$\left.\begin{matrix}C_3H_5O\\C_3H_5O\end{matrix}\right\}O$		165°
Buttersäure-anhydrid ***)	$\left.\begin{matrix}C_4H_7O\\C_4H_7O\end{matrix}\right\}O$		190° (etwa)
Valeriansäure-anhydrid †)	$\left.\begin{matrix}C_5H_9O\\C_5H_9O\end{matrix}\right\}O$		215° (etwa)
Capronsäure-anhydrid ††)	$\left.\begin{matrix}C_6H_{11}O\\C_6H_{11}O\end{matrix}\right\}O$		
Oenanthylsäure-anhydrid †††)	$\left.\begin{matrix}C_7H_{13}O\\C_7H_{13}O\end{matrix}\right\}O$		
Caprylsäure-anhydrid *)	$\left.\begin{matrix}C_8H_{15}O\\C_8H_{15}O\end{matrix}\right\}O$	unter 0°	290° (etwa)
Pelargonsäure-anhydrid **)	$\left.\begin{matrix}C_9H_{17}O\\C_9H_{17}O\end{matrix}\right\}O$	+ 5°	
—	—		
Palmitinsäure-anhydrid ***)	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_{16}H_{31}O\end{matrix}\right\}O$	+ 53°8	

Aether der fetten Säuren mit den einatomigen Alkoholradicalen: C_nH_{2n+1}.

906. **Im Folgenden sind zunächst die bis jetzt bekannten Aether zusammengestellt.**

*) Vgl. §. 862.

**) Limpricht und v. Uslar, Ann. Chem. Pharm. XCIV. 322.

***) Gerhardt, ibid. LXXXVII. 155.

†) Chiozza, ibid. LXXXIV. 106.

††) Chiozza, ibid. LXXXVI. 259.

†††) Malerba, ibid. XCI. 102.

*) Chiozza, ibid. LXXXV. 229.

**) Chiozza, ibid. LXXXV. 231.

***) Malerba, ibid. XCI. 104.

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.	Siedepunkt berechnet.	Siedepunkt gefunden.	Schmelzpunkt.
Ameisensäure-Methyläther	$Ȼ_2H_4Ɵ_2$	$\left.\begin{matrix}ȻHƟ\\ȻH_3\end{matrix}\right\}Ɵ$	36°	33°	
Essigsäure-Methyläther	$Ȼ_3H_6Ɵ_2$	$\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_3Ɵ\\ȻH_3\end{matrix}\right\}Ɵ$	55°	56°	
Ameisens. Aethyläther		$\left.\begin{matrix}ȻHƟ\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$		55°	
Essigs. Aethyläther	$Ȼ_4H_8Ɵ_2$	$\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_3Ɵ\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$	74°	74°	
Butters. Methyläther	$Ȼ_5H_{10}Ɵ_2$	$\left.\begin{matrix}Ȼ_4H_7Ɵ\\ȻH_3\end{matrix}\right\}Ɵ$	93°	95°	
Propions. Aethyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ_3H_5Ɵ\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$		96°—98°	
Essigs. Propyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_3Ɵ\\Ȼ_3H_7\end{matrix}\right\}Ɵ$		circa 90°	
Ameisens. Butyläther		$\left.\begin{matrix}ȻHƟ\\Ȼ_4H_9\end{matrix}\right\}Ɵ$		gegen 100°	
Valerians. Methyläther	$Ȼ_6H_{12}Ɵ_2$	$\left.\begin{matrix}Ȼ_5H_9Ɵ\\ȻH_3\end{matrix}\right\}Ɵ$	112°	115°	
Butters. Aethyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ_4H_7Ɵ\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$		114°,6	
Essigsäure-Butyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_3Ɵ\\Ȼ_4H_9\end{matrix}\right\}Ɵ$		114°	
Ameisens. Amyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ\ H\ Ɵ\\Ȼ_5H_{11}\end{matrix}\right\}Ɵ$		114°	
Caprons. Methyläther	$Ȼ_7H_{14}Ɵ_2$	$\left.\begin{matrix}Ȼ_6H_{11}Ɵ\\ȻH_3\end{matrix}\right\}Ɵ$	131°	150 (?)	
Valerians. Aethyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ_5H_9Ɵ\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$		133°	
Butters. Propyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ_4H_7Ɵ\\Ȼ_3H_7\end{matrix}\right\}Ɵ$		um 130°	
Essigs. Amyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ_2H_3Ɵ\\Ȼ_5H_{11}\end{matrix}\right\}Ɵ$		133°	
Caprons. Aethyläther	$Ȼ_8H_{16}Ɵ_2$	$\left.\begin{matrix}Ȼ_6H_{11}Ɵ\\Ȼ_2H_5\end{matrix}\right\}Ɵ$	150°	162 (?)	
Propions. Amyläther		$\left.\begin{matrix}Ȼ_3H_5Ɵ\\Ȼ_5H_{11}\end{matrix}\right\}Ɵ$		155 (etwa)	

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.	Siedepunkt berechnet.	Siedepunkt gefunden.	Schmelzpunkt.
Capryls. Methyläther	$\Theta_9H_{18}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{15}\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	169°		
Oenanths. Aethyläther		$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_{13}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$			
Butters. Amyläther		$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$		173 — 176°	
Capryls. Aethyläther	$\Theta_{10}H_{20}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{15}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	188°	214 (?)	
Valerians. Amyläther		$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$		188°	
Essigsäure-Capryläther		$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_8H_{17}\end{matrix}\right\}\Theta$		193°	
Pelargonsäure-Aethyläther	$\Theta_{11}H_{22}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_9H_{17}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	207°	216 — 218°	
Capronsäure-Amyläther		$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{11}\Theta\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$		211°	
Caprinsäure-Aethyläther	$\Theta_{12}H_{24}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{19}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	226°		
Laurinsäure-Aethyläther	$\Theta_{14}H_{28}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{12}H_{23}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	264°	264°	—10°
Myristinsäure-Aethyläther	$\Theta_{16}H_{32}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{14}H_{27}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$			
Palmitinsäure-Aethyläther	$\Theta_{18}H_{36}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{31}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$			24°,2
Essigsäure-Cetyläther		$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}\Theta$			18°,5
Stearins. Methyläther	$\Theta_{19}H_{38}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{18}H_{35}\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$			85° (?)
Stearins. Aethyläther	$\Theta_{20}H_{40}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{18}H_{35}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$			33°7
Arachins. Methyläther	$\Theta_{21}H_{42}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{20}H_{39}\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$			54° — 54°,5
Palmitins. Amyläther		$\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{31}\Theta\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$			13°,5

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.	Siedepunkt berechnet.	Siedepunkt gefunden.	Schmelz-punkt.
Arachins. Aethyläther	$C_{22}H_{44}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{39}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$			50°
Stearins. Amyläther	$C_{23}H_{46}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{18}H_{35}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$			25°,5
Arachins. Amyläther	$C_{25}H_{50}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{20}H_{39}O\\C_5H_{11}\end{matrix}\right\}O$			45°
Cerotins. Aethyläther	$C_{29}H_{58}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{27}H_{53}O\\C_2H_5\end{matrix}\right\}O$			59° — 60°
Palmitins. Cetyläther	$C_{32}H_{64}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_{16}H_{33}\end{matrix}\right\}O$			49°
Palmitins. Myricyläther	$C_{46}H_{92}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}O\\C_{30}H_{61}\end{matrix}\right\}O$			72°
Cerotins. Ceryläther	$C_{54}H_{108}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_{27}H_{53}O\\C_{27}H_{55}\end{matrix}\right\}O$			82°

Man sieht leicht aus den mitgetheilten Formeln, dass unter den Aethern der fetten Säuren zahlreiche Metamerieen stattfinden (vgl. §. 314); diese Aether sind zudem isomer mit den fetten Säuren; sie sind ferner polymer mit den Aldehyden, den Acetonen (§. 912) und mit einzelnen andern Körpern, wie Aethylenoxyd, Allylalkohol etc. 907.

Die Siedepunkte steigen mit zunehmendem Moleculargewicht; die Siedepunktsdifferenz beträgt annähernd 19° für die Zusammensetzungsdifferenz CH_2 (vgl. §. 477). Alle Aether sind ohne Zersetzung flüchtig; die meisten sind bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; die mit höherem Moleculargewicht sind fest und krystallisirbar. Alle Aetherarten der fetten Säuren sind in Alkohol und in Aether löslich; die Anfangsglieder der Reihe lösen sich auch in Wasser, werden aber durch Salze aus der wässrigen Lösung ausgeschieden.

Bildung, Darstellung und Eigenschaften dieser Aether sind früher besprochen worden (vgl. §. 812 und §§. 835. 857); dass einzelne Aether, namentlich der Valeriansäure-Amyläther auch bei directer Oxydation des betreffenden Alkohols (Amylalkohol) entstehen, wurde §. 812 erwähnt (vgl. auch §. 917).

Oenanthäther. Als Oenanthäther wurde von Pelouze und Liebig *) die ätherartige Flüssigkeit beschrieben, die bei Destillation von Wein oder von Weinhefe erhalten wird und die dem Wein seinen Geruch (Blume, Bouquet) verleiht.

*) Ann. Chem. Pharm. XIX. 241.

Es wurde §. 900 schon erwähnt, dass viele Chemiker die aus diesem Aether abgeschiedene Oenanthsäure für identisch mit Pelargonsäure halten.

908. Dass einzelne Aetherarten der fetten Säuren, namentlich die von höherem Moleculargewicht, fertig gebildet in der Natur vorkommen, wurde §. 826 erwähnt. Es sind dies: Palmitinsäure-Cetyläther (Cetin), der in Olein gelöst in den Höhlen der Schädelknochen einiger Physeter- und Delphinusarten vorkommt und den Hauptbestandtheil des sogenannten Wallrath's ausmacht; und ferner die sogenannten Wachsarten. Von diesen sind die wichtigsten: das Bienenwachs (Hauptsubstanz der Bienenzellen), bestehend aus: Cerotinsäure (Cerin) und Myristin (Palmitinsäure-Myricyläther) und das chinesische Wachs (Cerotinsäure-Ceryläther), welches, ähnlich wie das Bienenwachs, von Insecten (Coccus ceriferus) abgesondert wird.

Chloride, Bromide, Jodide der fetten Säuren.

909. Die Chloride der fetten Säuren, von welchen Cahours *) schon 1847 einige (namentlich das Butyrylchlorid) darstellte, waren längere Zeit vergessen und verkannt **), bis sie Gerhardt 1852—1854 genauer untersuchte.

	Formel.	Siedepunkt.
Acetylchlorid ***)	$\Theta_2H_3\,\Theta.Cl$	55°
Butyrylchlorid †)	$\Theta_4H_7\,\Theta.Cl$	95°
Valerylchlorid ††)	$\Theta_5H_9\,\Theta.Cl$	115°
Pelargylchlorid †††)	$\Theta_9H_{17}\Theta.Cl$	220°
Acetylbromid *)	$\Theta_2H_3\,\Theta.Br$	81°
Acetyljodid **)	$\Theta_2H_3\,\Theta.J$	108°
Butyryljodid ***)	$\Theta_2H_7\,\Theta.J$	146°—148°
Valeryljodid	$\Theta_5H_9\,\Theta.J$	168°

*) Compt. rend. XXV. 724.
**) Vgl. z. B. Gmelin, Handb. d. org. Chemie. 4. Aufl. Bd. II. S. 241.
***) Vgl. §. 859.
†) Gerhardt, Ann. Chem. Pharm. LXXXVII. 71.
††) Moldenhauer, ibid. XCIV. 102.
†††) Cahours 1850. Quart. Journ. of the Chem. Soc. III. 240.
*) Ritter, Ann. Chem. Pharm. XCV. 209. vgl. §. 860.
**) Guthrie, ibid. CIII. 335. vgl. §. 861.
***) Cahours, ibid. CIV. 111.

Dem früher (§. 807) über Bildung und Eigenschaften dieser Körper Mitgetheilten ist hier nichts Weiteres beizufügen; für die Darstellung können die betreffenden Acetylverbindungen (§§. 859 — 861) als Muster dienen.

Es muss hier nur noch eines Versuches von Freund *) erwähnt 910.
werden, nach welchem es wahrscheinlich ist, dass bei Einwirkung von Natriumamalgam auf die Chloride der fetten Säuren, die Radicale dieser Säuren isolirt werden können. Lässt man nämlich Natriumamalgam auf Butyrylchlorid einwirken und destillirt, so wird eine bei der Rectification zwischen 250⁰ und 260⁰ siedende neutrale Flüssigkeit erhalten, die nahezu die Zusammensetzung des Butyryls: $\left.\begin{matrix}C_8H_7\Theta\\C_8H_7\Theta\end{matrix}\right\}$ zeigt.

Amide der fetten Säuren. 911.

	Formel.	Schmelzpunkt.	Siedepunkt.
Acetamid	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	79⁰	223⁰
Propionamid *)	$\left.\begin{matrix}C_3H_5\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$		über: 210
Butyramid **)	$\left.\begin{matrix}C_4H_7\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	115⁰	216⁰
Valeramid ***)	$\left.\begin{matrix}C_5H_9\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$		
Oenanthamid †)	$\left.\begin{matrix}C_7H_{13}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	95⁰	
Caprinamid ††)	$\left.\begin{matrix}C_{10}H_{19}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	unter 100⁰	
Palmitamid †††)	$\left.\begin{matrix}C_{16}H_{31}\Theta\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	etwa 60⁰	

*) Ann. Chem. Pharm. CXVIII. 33.
**) Dumas, Malaguti, Leblanc, Ann. Chem. Pharm. LXIV. 334.
***) Chancel, Compt. rend. XVIII. 949.
†) Chiozza u. Malerba, Ann. Chem. Pharm. XCI. 103.
††) Rowney, ibid. LXXIX. 243.
†††) Boullay, Journal de Pharm. [3] V. 329.

Alle diese Amide sind durch Einwirkung von Ammoniak auf die betreffenden Aether dargestellt, das Acetamid und Butyramid ausserdem durch Destillation der Ammoniaksalze. Das Palmitamid (Margaramid) entsteht, nach Boullay, durch Einwirkung von Ammoniak auf Olivenöl. In Betreff der Bildung und Eigenschaften der Amide vgl. §§. 815 und 865.

Aldehyde und Acetone der fetten Säuren.

912. Die Aldehyde und Acetone, über deren Bildung und Verhalten schon früher das Wichtigste mitgetheilt wurde (vgl. §§. 803, 805, 808) zeigen häufige Isomerieen, was leicht schon aus den folgenden allgemeinen Formeln ersichtlich ist.

Empirische Formel.	Aldehyd.	Aceton.	Aceton.
$\Theta_nH_{2n}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_mH_{2m+1}\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}\Theta_mH_{2m-1}\Theta\\ \Theta_nH_{2n+1}\end{matrix}\right\}$

Sie sind ferner polymer mit den Hydraten der fetten Säuren und mit den mit diesen Säurehydraten isomeren Aetherarten der fetten Säuren:

Säurehydrat.	Aether.
$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_nH_{2n-1}\Theta\\ \Theta_mH_{2m+1}\end{matrix}\right\}\Theta$

Auch Aethylenoxyd: $\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta$ und Allylalkohol: $\left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta_3H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ sind mit Aldehyd und Aceton isomer.

913. Die wirklichen Aldehyde sind wesentlich charakterisirt durch die Leichtigkeit, mit welcher sie durch Oxydation in fette Säuren übergehen. Sie verbinden sich mit Ammoniak zu Aldehydammoniaken und geben mit sauren schwefligsauren Salzen krystallisirbare Verbindungen. Sie entstehen bei directer Oxydation der Alkohole, und bei manchen andern Reactionen, z. B. bei Oxydation eiweissartiger Körper. Jede nach der Formel: $\Theta_nH_{2n}\Theta$ zusammengesetzte Substanz, welche die oben angegebenen charakteristischen Eigenschaften besitzt, kann als wirklicher Aldehyd angesehen werden.

914. Die Acetone können wie oben (§. 808) erwähnt, als Aetherarten der Aldehyde betrachtet werden. Sie geben zum Theil, wie die Aldehyde, mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirte Verbindungen, sind aber weit weniger leicht oxydirbar und geben, wenn die Oxydation gelingt, nicht die entsprechende fette Säure von gleichviel Kohlenstoffatomen.

Die Acetone werden wesentlich durch zwei Reactionen gebildet. Die erste (synthetische) Bildungsweise — Einwirkung des Chlorids eines Säureradicals auf die Zinkverbindung eines Alkoholradicals —, liefert Pro-

ducte, die durch eine die Bildung ausdrückende rationelle Formel dargestellt werden können. Bei den nach der zweiten Bildungsweise — Destillation der Salze der fetten Säuren — dargestellten Acetonen ist dies nicht oder wenigstens nicht mit voller Sicherheit möglich.

Die durch Destillation der Salze der fetten Säuren erhaltenen Acetone können in zwei Gruppen gebracht werden:

1) Normale oder gewöhnliche Acetone, entstehend bei Destillation des Salzes einer einzigen Säure. Sie enthalten 2n—1 Kohlenstoffatome, wenn die Säure aus der sie entstanden n Kohlenstoffatome enthält, und können mit grosser Wahrscheinlichkeit als Verbindungen des Radicals der Säure mit dem um 1 At. Kohlenstoff ärmeren Alkoholradical betrachtet werden; oder, wenn man das Säureradical auflöst in Kohlenoxyd (ƟΘ) und ein Alkoholradical (vgl. §. 796), als Verbindung von Kohlenoxyd mit zwei gleich zusammengesetzten Alkoholradicalen. Man hat z. B.:

Essigsäure.	Aldehyd.	Aceton.
$\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_3Θ \\ H \end{matrix}\right\} Θ$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_3Θ \\ H \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_3Θ \\ ƟH_3 \end{matrix}\right\}$

oder:

$\overset{''}{ƟΘ} \left\{\begin{matrix} ƟH_3 \\ Θ \end{matrix}\right.$ H	$\overset{''}{ƟΘ} \left\{\begin{matrix} ƟH_3 \\ H \end{matrix}\right.$	$\overset{''}{ƟΘ} \left\{\begin{matrix} ƟH_3 \\ ƟH_3 \end{matrix}\right.$

2) Gemischte oder intermediäre Acetone, das heisst solche, bei welchen diese einfachen Beziehungen der beiden Radicale nicht stattfinden. Sie enstehen:

a) bei Destillation eines Gemenges der Salze zweier fetten Säuren. Dann sind der Art der Entstehung nach zwei rationelle Formeln gleich wahrscheinlich. Man hat z. B. für den bei Destillation von baldriansaurem Salz mit essigsaurem Salz entstehenden Aceton:

entweder	oder
$\left.\begin{matrix} Ɵ_5H_9Θ \\ ƟH_3 \end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix} Ɵ_2H_3Θ \\ Ɵ_4H_9 \end{matrix}\right\}$

Die zweite Art der Auffassung dagegen gibt für solche intermediäre Acetone nur eine rationelle Formel, z. B.:

$$\overset{''}{ƟΘ} \left\{\begin{matrix} Ɵ_4H_9 \\ Ɵ\,H_3 \end{matrix}\right.$$

Dass die Aldehyde im Grund genommen nur ein specieller Fall der intermediären Acetone sind und dass sie auch in entsprechender Weise entstehen können, wurde oben erwähnt (§. 804).

b) Gemischte Acetone entstehen ferner, neben den normalen Acetonen, bei trockner Destillation der Salze einer einzigen fetten Säure. Wenigstens hat man in neuerer Zeit gefunden, dass

bei Destillation von essigsaurem und von buttersaurem Salz ein Product erhalten wird, welches bei fractionirter Destillation in Körper zerlegt werden kann, die alle nach der Formel: $\Theta_nH_{2n}\Theta$ zusammengesetzt sind und bei welchen, mit steigendem Siedepunkt, das Moleculargewicht zu- der Sauerstoffgehalt dagegen abnimmt, so dass sie sich also in ihrer Zusammensetzung immer mehr einem Kohlenwasserstoff: Θ_nH_{2n} nähern.

Für solche Producte ist es bis jetzt nicht möglich rationelle Formeln aufzustellen.

Ein gemischtes Aceton scheint auch das bei Destillation von Ricinusöl mit Kali entstehende s. g. Methylönanthol (§. 921) zu sein.

915. I. Wirkliche Aldehyde.

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.	Rationelle Formel.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
Acetaldehyd	$\Theta_2H_4\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\H\end{matrix}\right.$	21°	
Propionaldid	$\Theta_3H_6\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right.$	(55°—65°)	
Butylaldid	$\Theta_4H_8\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_3H_7\\H\end{matrix}\right.$	(68°—75°)	
Valeraldid	$\Theta_5H_{10}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_4H_9\\H\end{matrix}\right.$	93°	
—	—	—	—		
Oenanthol	$\Theta_7H_{14}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_{13}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_{13}\\H\end{matrix}\right.$	152°	unter — 12
—	—	—	—		
Caprinaldehyd	$\Theta_{10}H_{20}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{19}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_9H_{19}\\H\end{matrix}\right.$	228° (?)	— 2°
Enodylaldehyd (?)	$\Theta_{11}H_{22}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{11}H_{21}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_{10}H_{21}\\H\end{matrix}\right.$	213°	+ 7°
Laurylaldehyd	$\Theta_{12}H_{24}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{12}H_{23}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_{11}H_{23}\\H\end{matrix}\right.$	232°	
—	—	—	—		
Palmitylaldehyd	$\Theta_{16}H_{32}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{16}H_{31}\Theta\\H\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_{15}H_{31}\\H\end{matrix}\right.$		52°

Nur wenige dieser Aldehyde sind durch Oxydation der entsprechenden Alkohole dargestellt worden, nämlich: Acetaldehyd, Valeraldehyd und Palmitylaldehyd *). Durch Destillation von ameisensaurem Salz mit

*) Fridau, Ann. Chem. Pharm. LXXXIII. 23.

dem Salz der entsprechenden fetten Säure wurde nur der Acetaldehyd erhalten. Die vier ersten Aldehyde entstehen auch, neben zahlreichen andern Oxydationsproducten, wenn eiweissartige Substanzen (Albumin, Fibrin, Casein oder Kleber) mit Braunstein oder chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt werden *). Die so erhaltenen Producte zeigen alle für die wirklichen Aldehyden charakteristichen Eigenschaften (nur von dem Propylaldehyd oder Metacetal konnte dies wegen Mangel an Substanz nicht nachgewiesen werden **). Der Butylaldehyd wird auch bei Oxydation des Leucins gebildet ***).

Das Oenanthol, durch Destillation des Ricinusöls erhalten, ist durch alle seine Eigenschaften bestimmt als Aldehyd charakterisirt.

Der Caprinaldehyd bildet nach Gerhardt †) den Hauptbestandtheil des ätherischen Rautenöls (Ruta graveolens); er gibt mit Ammoniak und mit sauren schwefligsauren Salzen krystallisirbare Verbindungen und geht bisweilen in eine polymere Modification über, die krystallisirbar ist, bei + 13° schmilzt und bei 230° — 235° siedet. — Nach Williams ††) enthält das Rautenöl nicht Caprinaldehyd, sondern Enodylaldehyd und in geringer Menge Laurylaldehyd; beide verbinden sich mit sauren schwefligsauren Alkalien. Auch Hallwachs †††) fand, dass das Rautenöl wesentlich aus Enodylaldehyd besteht. Nach Strecker hat der Hauptbestandtheil des Rautenöls allerdings die Zusammensetzung $\Theta_{11}H_{22}\Theta$, ist aber kein Aldehyd, sondern ein intermediäres Aceton, nämlich Methyl-caprinal: $\left.\begin{matrix}\Theta_{10}H_{19}\Theta \\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$.

Valeraldehyd. Valeral. Von Dumas und Stas *) entdeckt, als Oxydationsproduct des Amylalkohols mit Salpetersäure. Man bereitet es zweckmässig nach Parkinson **), indem man in eine lauwarme Lösung von $12^1/_3$ Th. chromsaurem Kali langsam ein Gemisch von 11 Th. Amylalkohol, $16^1/_3$ Schwefelsäure und $16^1/_3$ Th. Wasser zufliessen lässt. Der meiste Aldehyd destillirt von selbst über, zuletzt wird erwärmt. Man hebt die Oelschicht des Destillates ab, schüttelt sie mit saurem schwefligsaurem Natron, presst die Krystalle aus, wascht sie mit Alkohol und 917.

*) Guckelberger, Ann. Chem. Pharm. LXIV. 39. — Keller, ibid. LXXII. 24. — Bei diesen Oxydationen der eiweissartigen Körper entstehen ausserdem: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure, Capronsäure; Bittermandelöl, Benzoësäure; Blausäure, Valeronitril.

**) Städeler hat (Ann. Chem. Pharm. CXI. 286) darauf aufmerksam gemacht, dass das so erhaltene Metacetal wahrscheinlicher Aceton sei.

***) Liebig, Ann. Chem. Pharm. LXX. 313.

†) Gerhardt, ibid. LXVII. 242. — Bertagnini, ibid. LXXXV. 283.

††) Williams, ibid. CVII. 374.

†††) Hallwachs, ibid. CXIII. 107.

*) Ann. Chem. Pharm. XXXV. 156.

**) ibid. XC. 114.

zersetzt durch Destillation mit kohlensaurem Natron. Der Valeraldehyd riecht angenehm äpfelartig und reizt wie die meisten Amylverbindungen zum Husten. Er ist in Wasser nur wenig löslich, mit Alkohol und Aether mischbar. Frisch dargestellt siedet er bei 98°; nach längerem Aufbewahren steigt der Siedepunkt und ein beträchtlicher Theil geht in eine höher siedende wahrscheinlich polymere Modification über.

Der Valeraldid gibt mit sauren schwefligsauren Alkalien *) und mit Ammoniak krystallisirbare Verbindungen. Die Ammoniakverbindung erhält man leicht, wenn man die wässrige Lösung des Aldehyds (luftfrei, so wie sie bei der Destillation erhalten wird) mit wenig Ammoniak längere Zeit stehen lässt (Parkinson), oder indem man Valeraldid mit sehr concentrirtem Ammoniak zusammenbringt (Hübner).

Lässt man Chlor auf Valeraldid einwirken, so wird nicht Valerylchlorid erzeugt (vgl. §. 841), es entsteht vielmehr ein Substitutionsproduct, der Bichlorvaleraldid: $\Theta_5H_8Cl_2\Theta$, der mit sauren schwefligsauren Salzen krystallisirbare Verbindungen gibt (Kündig) **).

Destillirt man Valeraldid mit Phosphorchlorid, so entsteht ein bei 130° siedendes Chlorid: $\Theta_5H_{10}Cl_2$, das an alkoholische Kalilösung Salzsäure abgibt und wahrscheinlich Θ_5H_9Cl erzeugt (Ebersbach). — Erhitzt man Valeraldid mit Essigsäureanhydrid auf 200°, so findet directe Vereinigung statt (Guthrie u. Kolbe) ***). vgl. Acetaldehyd §. 846.

Erhitzt man Valeraldid mit Aetzkalk, so wird Amylalkohol und baldriansaurer Kalk erzeugt. Bei der Destillation entstehen dann Zersetzungsproducte dieses letzteren, unter welchen zwei gemischte Acetone $\Theta_6H_{12}\Theta$ und $\Theta_7H_{14}\Theta$ zu sein scheinen (Fittig) †).

Das von Chancel als Destillationsproduct des valeriansauren Kalks erhaltene Valeral (Siedepunkt: 100° — 110°) scheint mit Valeraldid identisch zu sein.

918. Oenanthylaldehyd. Oenanthol. 1827 von Bussy und Lecanu entdeckt; von Williamson ††), Tilley †††), Bertagnini *) untersucht. Es entsteht bei trockner Destillation von ricinölsaurem Natron oder bei trockner Destillation von Ricinusöl. Zur Reindarstellung schüttelt man das Rohproduct mit saurem schwefligsaurem Natron und destillirt die ausgepressten und mit Alkohol gewaschenen Krystalle mit kohlensaurem Natron.

Das Oenanthol oxydirt sich leicht zu Oenanthylsäure. Es absorbirt Ammoniakgas und gibt so eine von Wasser zersetzbare und anfangs krystallisirte Verbindung.

*) Ebersbach, Ann. Chem. Pharm. CVI. 264

**) Ann. Chem. Pharm. CXIV. 1.

***) ibid. CIX. 296.

†) ibid. CXVII. 68.

††) ibid. LXI. 38.

†††) ibid. LXVII. 105.

*) ibid. LXXXV. 278.

Das Oenanthol verbindet sich nicht nur mit sauren schwefligsauren Salzen zu krystallisirbaren Verbindungen, man kann sogar die önanthol-schweflige Säure: $\Theta_7H_{14}\Theta, S\Theta_2$ in freiem Zustand darstellen, entweder durch Zersetzung eines ihrer Salze oder indem man schweflige Säure in eine Mischung von Oenanthol und Wasser einleitet (Mendelejef *).

Erhitzt man önantholschwefligsaures Ammoniak für sich, oder destillirt man es mit Aetzkalk, so entsteht Tricaprylamin: $N(\Theta_8H_{13})_3$.

Bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Oenanthol entsteht das bei 191° siedende Oenantholchlorid: $\Theta_7H_{14}Cl_2$; dieses gibt beim Kochen mit alkoholischer Kalilösung das Chlorönanthol: $\Theta_7H_{13}Cl$ (Siedep. 155°); und bei Einwirkung von Natrium das Oenanthylen: Θ_7H_{14} (Limpricht) **).

Wird Oenanthol mit Aetzkalk erhitzt, so entsteht Oenanthylalkohol und önanthsaurer Kalk, als dessen Zersetzungsproducte dann Oenanthaceton (§. 920), Oenanthylen: Θ_7H_{14} und andere mit diesem homologe Kohlenwasserstoffe auftreten (Fittig) ***).

II. Acetone.

A. Synthetisch dargestellte Acetone. 919.

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.	Rationelle Formel.	Siedepunkt.
Acetyl-methyl	$\Theta_3H_6\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$	$\Theta\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$	55°—56°
Acetyl-äthyl	$\Theta_4H_8\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}$	$\Theta\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	77°,5—80°,5
Propionyl-äthyl	$\Theta_5H_{10}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}$	$\Theta\Theta''\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	100°—101°

Diese Verbindungen wurden von Freund †) durch Einwirkung von Acetylchlorid und Propionchlorid auf Zinkmethyl und Zinkäthyl erhalten. Das Acetyl-methyl ist identisch mit gewöhnlichem Aceton (§. 923); das Acetyl-methyl und das Acetyl-äthyl verbinden sich mit saurem schwefligsaurem Natron; das Propionyläthyl besitzt diese Eigenschaft nicht.

*) Ann. Chem. Pharm. CX. 241.

**) ibid. CIII. 80.

***) ibid. CXVII. 76.

†) ibid. CXVIII. 1.

920. **B. Normale Acetone, erhalten durch Destillation von einem Salz.**

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.	Rationelle Formel.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.	Dargestellt aus:
Aceton	$\Theta_3H_6\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$	56⁰		Essigsauren Salzen.
Propion	$\Theta_5H_{10}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	100⁰—110⁰		Propions. Baryt *). Butteressigsaurem Baryt **).
Butyron	$\Theta_7H_{14}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\ \Theta_3H_7\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_3H_7\\ \Theta_3H_7\end{matrix}\right.$	144⁰		Butters. Kalk ***).
Valeron	$\Theta_9H_{18}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ \Theta_4H_9\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_4H_9\\ \Theta_4H_9\end{matrix}\right.$	166⁰		Valerians. Kalk †).
Capron	$\Theta_{11}H_{22}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6H_{11}\Theta\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_5H_{11}\\ \Theta_5H_{11}\end{matrix}\right.$			Caprons. Baryt ††).
Oenanthon	$\Theta_{13}H_{26}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_{13}\Theta\\ \Theta_6H_{13}\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_{13}\\ \Theta_6H_{13}\end{matrix}\right.$	264⁰	+ 30⁰	Oenanthsaurem Kalk †††).
Caprylon	$\Theta_{15}H_{30}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_8H_{15}\Theta\\ \Theta_7H_{15}\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_7H_{15}\\ \Theta_7H_{15}\end{matrix}\right.$	278⁰	+ 40⁰	Caprylsaurem Baryt *).
—	—	—	—	—	—	—
Lauron	$\Theta_{23}H_{46}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{12}H_{23}\Theta\\ \Theta_{11}H_{23}\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_{11}H_{23}\\ \Theta_{11}H_{23}\end{matrix}\right.$		+ 66⁰	Laurins. Kalk **).
—	—	—	—	—	—	—
Myriston	$\Theta_{27}H_{54}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_{14}H_{27}\Theta\\ \Theta_{13}H_{27}\end{matrix}\right\}$	$\Theta''\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_{13}H_{27}\\ \Theta_{13}H_{27}\end{matrix}\right.$		+ 75⁰	Myristins. Kalk.

Von diesen Acetonen ist nur das erste, das gewöhnliche Aceton, genauer untersucht; es soll nachher (§. 923) specieller beschrieben werden. In Betreff der andern mag nur Folgendes erwähnt werden: das **Propion** aus Butteressigsäure verbindet sich mit saurem schweflig-saurem Kali (vgl. Propionyl-äthyl §. 919); das **Butyron** gibt bei Einwirkung von Salpetersäure Nitropionsäure (§. 895), bei Einwirkung von Phosphorchlorid ein Chlorid von der Formel: $\Theta_7H_{13}Cl$. Die vier in der Tabelle zuerst aufgeführten Acetone sind krystallisirbar.

*) Morley, Ann. Chem. Pharm. LXXVIII. 187.
**) Limpricht und v. Uslar, ibid. XCIV. 327.
***) Chancel, ibid. LII. 295.
†) Ebersbach, ibid. CVI. 268.
††) Brazier u. Gossleth, ibid. LXXV. 256.
†††) v. Uslar u. Seekamp, ibid. CVIII. 179.
*) Guckelberger, ibid. LXIX. 201.
**) Overbeck, ibid. LXXXIV. 289.

C. **Gemischte Acetone**, erhalten durch Destillation von Salzgemengen. 921.

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.	Rationelle Formel.	Siedepunkt.	Erhalten aus:
Methyl-Valeral	$\Theta_6H_{12}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_4H_9\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$	120°	Valerians. Kali mit essigs. Natron *).
Methyl-Oenanthol	$\Theta_8H_{16}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_7H_{13}\Theta\\ \Theta H_3\end{matrix}\right\}$	$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}\Theta_6H_{13}\\ \Theta H_3\end{matrix}\right.$	171°	Oenanths. Natron mit essigs. Natron **).

Das **Methyl-Oenanthol** entsteht auch bei Destillation von Ricinusöl oder besser von ricinölsaurem Natron mit überschüssigem Natronhydrat.

Es wird von dem gleichzeitig gebildeten Oenanthylalkohol (§. 679) durch Schütteln mit saurem schwefligsaurem Natron und Destilliren der ausgepressten Krystalle mit Natronlauge getrennt. Es ist in Wasser unlöslich, mischbar mit Alkohol und Aether. Es reducirt ammoniakalische Silberlösung, gibt mit Phosphorchlorid ein bei 190° – 200° siedendes Chlorid: $\Theta_8H_{16}Cl_2$ und geht mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirbare Verbindungen ein. — Es wurde früher für **Caprylaldehyd** gehalten ***).

D. **Gemischte Acetone**, erhalten bei Destillation von **einem** Salz. 922.

Aus essigsaurem Blei †):			Aus buttersaurem Kalk ††):		
	Empirische Formel.	Siedepunkt.		Empirische Formel.	Siedepunkt.
neben Aceton	$\Theta_3H_6\ \Theta$	56°			
Methylaceton	$\Theta_4H_8\ \Theta$	75°—77°	Butyral	$\Theta_4H_8\ \Theta$	95°
Aethylaceton	$\Theta_5H_{10}\Theta$	90°—95°	Methylbutyral	$\Theta_5H_{10}\Theta$	gegen 111°
			Aethylbutyral	$\Theta_6H_{12}\Theta$	„ 128°
			Butyron	$\Theta_7H_{14}\Theta$	144°
			Methylbutyron	$\Theta_8H_{16}\Theta$	180°
			—	—	
			Butylbutyron	$\Theta_{11}H_{22}\Theta$	222°

*) Williamson, Ann. Chem. Pharm. LXXXI. 86.

**) Städeler, Chem. Centralbl. 1858. 81. Journ. pr. Chem. LXXII. 241. Jahresb. 1857. 359.

***) Vgl. auch: Bouis, Ann. Chem. Pharm. XCVII. 34. — Limpricht, ibid. XCIII. 242.

†) Fittig, Ann. Chem. Pharm. CX. 17.

††) Chancel, ibid. LII. 295. — Friedel, ibid. CVIII. 122. — Limpricht, ibid. CVIII. 183.

Alle diese Verbindungen, mit Ausnahme des Methyl-butyrons und Butyl-butyrons, gehen mit sauren schwefligsauren Alkalien krystallisirende Verbindungen ein. Das Butyral, obgleich mit dem Aldehyd der Buttersäure gleich zusammengesetzt, scheint doch von diesem verschieden zu sein; es verbindet sich nicht mit Ammoniak, während der bei Oxydation eiweissartiger Körper entstehende Butyraldid mit Ammoniak eine schön krystallisirende Verbindung gibt (Guckelberger). Das Butyral gibt, wie das Butyron, bei Einwirkung von Salpetersäure Nitropropionsäure. Bei Einwirkung von Chlor erzeugt es Substitutionsproducte [$\Theta_4H_7Cl\Theta$, $\Theta_4H_6Cl_2\Theta$, $\Theta_4H_4Cl_4\Theta$]; mit Phosphorchlorid liefert es ein bei etwas über 100° siedendes Chlorid: Θ_4H_7Cl (Chancel).

Zu diesen gemischten Acetonen gehören noch zwei Körper, die von Fittig *) bei Destillation von Valeraldid mit Kalk erhalten wurden und die wahrscheinlich Zersetzungsproducte des anfangs gebildeten valeriansauren Kalkes sind. Die Formeln dieser Verbindungen sind: $\Theta_6H_{12}\Theta$ (Siedep. 182° — 184°); $\Theta_7H_{14}\Theta$ (Siedep. 161° — 164°), beide geben mit Phosphorchlorid entsprechende Chloride, verbinden sich aber nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien.

Auch der Hauptbestandtheil des Rautenöls ist nach Strecker ein gemischtes Aceton (§. 916).

Aceton **).

923. Das Aceton: $\Theta_3H_6\Theta$ entsteht bei trockner Destillation essigsaurer Salze, namentlich des Kalk-, Baryt- und Bleisalzes. Es bildet sich auch, wenn Essigsäuredämpfe durch eine glühende Röhre geleitet werden:

Essigsäure.		Aceton.				
$2\,\Theta_2H_4\Theta_2$	$=$	$\Theta_3H_6\Theta$	$+$	$\Theta\Theta_2$	$+$	$H_2\Theta$

Es entsteht ferner bei trockner Destillation von Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Holz etc. und ist daher ein Bestandtheil des rohen Holzgeistes.

Zur Darstellung des Acetons unterwirft man entweder essigsauren Kalk der trocknen Destillation oder man destillirt ein Gemenge von essigsaurem Blei (4 Th.) mit Aetzkalk (1 Th.) in einer eisernen Flasche. Das Product wird mit etwas chromsaurem Kali und Schwefelsäure destillirt, mit Chlorcalcium entwässert und aus dem Wasserbad rectificirt. Völlig reines Aceton erhält man am besten aus der Verbindung des Acetons mit saurem schwefligsaurem Natron.

Das Aceton ist eine wasserhelle Flüssigkeit von angenehmen Geruch, die sich mit Wasser, Alkohol und Aether mischt und bei 56° siedet; spec. Gew. 0,814 bei 0°.

Sättigt man Aceton mit Ammoniak und erhitzt mehrere Tage auf 100°, so werden beim Verdunsten grosse Krystalle erhalten, die eine polymere Modifi-

*) Vgl. §. 917.

**) Vgl. bes. Gmelin, Handb. der org. Chemie. I. 782 ff., ferner: Hofmann, Ann. Chem. Pharm. LXXI. 121; Maule, ibid. LXXI. 137; Fittig, ibid. CX. 23; Städeler, ibid. CXI. 277; Bouis, ibid. LXIV. 316; Friedel, ibid. CXII. 236; Riche, ibid. CXII. 321.

cation des Acetons zu sein scheinen (Fittig). — Trägt man Natrium in Aceton ein und destillirt die breiartige Masse, so geht erst unverändertes Aceton über, später ein dickes Oel, aus welchem sich beim Stehen schöne Krystalle abscheiden, die nach Städeler die Zusammensetzung $\Theta_6H_{26}\Theta_8 = \Theta_6H_{12}\Theta + 7\,H_2\Theta$ besitzen. Sie schmelzen bei 42°, destilliren bei raschem Erhitzen auf etwa 200° als krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über, verlieren aber bei längerem Erhitzen schon unter 100° Wasser und geben zuletzt ein Oel, wahrscheinlich: $\Theta_6H_{12}\Theta$ das als Paraceton (Fittig) oder Pinakon (Städeler) bezeichnet wird. Die Bildung dieses Körpers erklärt sich aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Aceton.}}{2\,\Theta_3H_6\Theta} + Na_2 = \underset{\text{Pinakon.}}{\Theta_6H_{12}\Theta} + Na_2\Theta$$

Der Aceton verbindet sich mit sauren schwefligsauren Salzen zu krystallisirenden Verbindungen (Städeler, Limpricht).

Zersetzungen des Acetons. Leitet man Acetondampf über 924.
erhitzten Natronkalk, so wird Ameisensäure und Essigsäure erzeugt (Gottlieb). Erhitzt man Aceton mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure, so entsteht Essigsäure und Kohlensäure. Wird ein Gemenge von Aceton und verdünnter Schwefelsäure durch den galvanischen Strom zerlegt, so bilden sich Essigsäure, Ameisensäure und Kohlensäure (Friedel). Ein Gemisch von Aceton mit verdünnter Salpetersäure gibt bei elektrolytischer Zersetzung Essigsäure, Ammoniak und Methylamin (Riche).

Abkömmlinge des Acetons. Substitutionsproducte. 925.
Wird ein Gemisch von Aceton und Salzsäure durch den galvanischen Strom zerlegt, so entsteht bei 117° siedendes Monochloraceton: $\Theta_3H_5Cl\Theta$; ein Gemisch von Aceton mit Bromwasserstoffsäure liefert bei derselben Behandlung das bei 140°—145° siedende Monobromaceton: $\Theta_3H_5Br\Theta$ (Riche). — Leitet man Chlor in Aceton, so entsteht zunächst Bichloraceton: $\Theta_3H_4Cl_2\Theta$, welches bei 116°,5 siedet und sich mit saurem schwefligsaurem Natron verbindet. Bei längerer Einwirkung von Chlor im Sonnenlicht wird Trichloraceton: $\Theta_3H_3Cl_3\Theta$ erzeugt (Fittig). — Auch aus Holzgeist *) entstehen durch Chlor Substitutionsproducte des Acetons, nämlich Trichloraceton und Tetrachloraceton: $\Theta_3H_2Cl_4\Theta$; das letztere gibt durch Wasseraufnahme ein krystallisirtes Hydrat, welches bei 35° schmilzt: $\Theta_3H_2Cl_4\Theta,\ 4\,H_2\Theta$ (Bouis). — Aus China-

*) Man hat mehrfach die Vermuthung ausgesprochen, dass dem von Bouis angewandten Holzgeist Aceton beigemengt gewesen sei. Neuere Versuche von Cloëz (Compt. rend. XLVIII.) zeigen indess ebenfalls, dass die Producte der Einwirkung von Chlor auf Methylalkohol mehr Kohlenstoffatome im Molecül enthalten als der angewandte Alkohol. Die Bildung von Substitutionsproducten des Acetons aus Methylalkohol ist zudem leicht verständlich, wenn man bedenkt, dass das Aceton als Verbindung von Methyl mit Kohlenoxyd angesehen werden kann (§. 914) (vgl. §. 630).

säure, Citronensäure, Gallussäure etc., entsteht durch Einwirkung von chlorsaurem Kali und Salzsäure das Pentachloraceton, dessen krystallisirendes Hydrat: $\Theta_3HCl_5\Theta$, $4\,H_2\Theta$ beim Erhitzen zu Wasser und dem bei etwa 130° siedendem Pentachloraceton: $\Theta_3HCl_5\Theta$ zerfällt (Städeler). — Perchloraceton: $\Theta_3Cl_6\Theta$ wird aus Citronensäure durch Einleiten von Chlor im Sonnenlicht erhalten, es siedet bei etwa 100° und gibt mit Wasser ein krystallisirendes Hydrat (Plantamour).

Behandelt man Aceton mit Phosphorchlorid, so entsteht ein mit Propylenchlorid isomeres Chlorid, das Methylchloracetol: $\Theta_3H_6Cl_2$ (Siedepunkt 70°); gleichzeitig wird ein Zersetzungsproduct dieses Chlorids erhalten, welches aus demselben auch bei Einwirkung von Silbersalzen, von Ammoniak und von Natriumalkoholat entsteht, es siedet bei 30° und ist identisch mit Monochlorpropylen: Θ_3H_5Cl (§. 958) (Friedel).

Wird ein Gemenge von Aceton und Aether mit Ammoniak gesättigt und auf 100° erhitzt, oder auch nur nach längerem Stehen verdunstet, so entsteht eine ölartige Base, das Acetonin *): $\Theta_9H_{18}N_2$, die mit Oxalsäure ein krystallisirendes Salz bildet. Lässt man gleichzeitig Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf Aceton einwirken, so entsteht Thiacetonin: $\Theta_9H_{19}NS_2$ (Städeler).

Wird Schwefelkohlenstoff und Ammoniak mit Aceton zusammengestellt, so entsteht die krystallisirende Schwefelwasserstoffverbindung des Carbothiacetonins: $\Theta_{10}H_{18}N_2S_2$ (Hlasiwetz).

Lässt man Aceton längere Zeit mit Salzsäure und Blausäure stehen, so wird eine Säure erhalten, die Städeler als Acetonsäure: $\Theta_4H_8\Theta_3$ bezeichnet, sie ist wahrscheinlich identisch mit Butylactinsäure.

926. Einwirkung von Schwefelsäure auf Aceton. Mischt man Aceton mit concentrirter Schwefelsäure, so entsteht Mesitylschwefelsäure, deren krystallisirtes Kupfersalz die Zusammensetzung hat: $\Theta_3H_5CuS\Theta_3$, $H_2\Theta$ (Hlasiwetz).

Destillirt man Aceton mit Schwefelsäure, so entsteht Mesitäther (Mesityloxyd): $\Theta_6H_{10}\Theta$ als angenehm riechende, bei 120° siedende Flüssigkeit. Dieselbe Verbindung wird auch erhalten, wenn das bei Einwirkung von Salzsäure oder besser von Phosphorchlorid auf Aceton entstehende Mesitylchlorid: Θ_3H_5Cl

*) Die Beziehungen des Methylchloracetols, des Acetonins, Thiacetonins und Carbothiacetonins zum Aceton können durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden:

Aceton.	Methylchlor-acetol.	Acetonin.	Thiacetonin.	Carbothi-acetonin.
$\overset{''}{\Theta_3H_6}.\Theta$	$\overset{''}{\Theta_3H_6}.Cl_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_3H_6}\\\overset{''}{\Theta_3H_6}\\\overset{''}{\Theta_3H_6}\end{matrix}\right\}N_2$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_3H_6}\\\overset{''}{\Theta_3H_6}\end{matrix}\right\}N\\\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_3H_6}\\H\end{matrix}\right\}S_2\end{matrix}$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_3H_6}\\\overset{''}{\Theta_3H_6}\end{matrix}\right\}N_2\\\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_3H_6}\\\overset{''}{\Theta S}\end{matrix}\right\}S\end{matrix}$

(identisch mit Friedel's: Monochlorpropylen?) mit alkoholischer Kalilösung zersetzt wird (Kane).

Bei der Destillation des Acetons mit Schwefelsäure wird neben Mesitäther noch ein bei 155⁰ — 160⁰ siedender Kohlenwasserstoff, das Mesitilol oder Mesitylen: Θ_9H_{12} *) erhalten (Kane, Hofmann). Aus diesem wird durch rauchende Schwefelsäure Meritylolschwefelsäure: $\Theta_9H_{11}MS\Theta_3$ erzeugt; bei Einwirkung von Chlor, Brom oder Salpetersäure entstehen die folgenden Producte (Cahours, Hofmann):

Mesitylen.	Trichlor-mesitylen.	Tribrom-mesitylen.	Dinitro-mesitylen.	Trinitro-mesitylen.
Θ_9H_{12}	$\Theta_9H_9Cl_3$	$\Theta_9H_9Br_3$	$\Theta_9H_{10}(N\Theta_2)_2$	$\Theta_9H_9(N\Theta_2)_3$

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine alkoholische Lösung von Dinitromesitylen wird eine krystallisirte Base, das Nitromesidin: $\Theta_9H_{12}N_2\Theta_2$ ($= \Theta_9H_{10}(N\Theta_2)H_2N$) erhalten (Maule).

Zersetzt man Aceton mit Kalihydrat, so entsteht ein über 200⁰ siedender Körper: Xylitöl: $\Theta_{12}H_{18}\Theta$ (Löwig u. Weidmann). Wird Aceton mit gebranntem Kalk destillirt, so erhält man neben Mesitäther noch eine bei 210⁰ — 220⁰ siedende Substanz: $\Theta_9H_{14}\Theta$, welche Phoron zu sein scheint (Fittig).

Die Bildung der oben erwähnten Substanzen ist leicht verständlich, da sie aus 2, 3 oder 4 Acetonmolecülen durch einfachen Austritt von Wasser entstehen können. Man hat:

Aceton.					
$2\ \Theta_3H_6\Theta$	—	$H_2\Theta$	=	$\Theta_6\ H_{10}\Theta$	Mesitäther.
$3\ \Theta_3H_6\Theta$	—	$2\ H_2\Theta$	=	$\Theta_9\ H_{14}\Theta$	Phoron.
$4\ \Theta_3H_6\Theta$	—	$3\ H_2\Theta$	=	$\Theta_{12}H_{18}\Theta$	Xylitöl.
$3\ \Theta_3H_6\Theta$	—	$3\ H_2\Theta$	=	$\Theta_9\ H_{12}$	Mesitylen.

Die chemische Natur dieser Verbindungen ist dagegen noch wenig aufgeklärt. Der Mesitäther, das Mesitylchlorid und die Mesitylschwefelsäure können durch Annahme des einatomigen Radicals: Θ_3H_5 gedeutet werden. Man hat:

Aceton.	Mesitäther.	Mesitylchlorid.	Mesitylschwefelsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ \Theta_3H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	Θ_3H_5Cl	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ \overset{''}{S}\Theta_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Während aus diesen Abkömmlingen für das Aceton die rationelle Formel: $\left.\begin{matrix}\Theta_3H_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$ abgeleitet werden kann, führen die §. 925 erwähnten Substanzen zu der Formel: $\overset{''}{\Theta_3H_6}.\Theta$. Das Aceton zeigt in diesem doppelten Verhalten eine grosse Aehnlichkeit mit dem ihm homologen Aldehyd, vgl. §. 851.

*) Isomer mit Cumol: Θ_9H_{12}.

Die Abkömmlinge des Mesitylens berechtigen zur Annahme des Radicals: C_9H_{11}:

Mesitylen.	Nitromesidin.	Mesitylenschwefelsäure.
$C_9H_{11}.H$	$\left.\begin{matrix} C_9H_{10}(NO_2) \\ H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} \left.\begin{matrix} C_9H_{11} \\ SO_2'' \end{matrix}\right\} \\ H \end{matrix}\right\} O$

927. An das Aceton schliesst sich ein aus rohem Holzgeist abgeschiedener, bei etwa 60° — 61° siedender Körper an, der als Lignon *) oder Xylit bezeichnet wurde und der wahrscheinlich nur unreines Aceton ist. Er gibt bei Einwirkung von Kalihydrat oder von Schwefelsäure Producte, die den aus Aceton erzeugten sehr ähnlich und wahrscheinlich identisch sind. Neben Xylitöl (dessen Identität nachgewiesen ist) wurde ein in Eigenschaften und Zusammensetzung mit dem Mesitylen nahezu übereinkommender Kohlenwasserstoff und ausserdem eine bei 100°—120° siedende Flüssigkeit, Xylitnaphta, erhalten, deren Bildung leicht verständlich ist, wenn man das Lignon für mit Aceton identisch hält.

Aceton.				Xylitnaphta.
$4\ C_3H_6O$	—	H_2O	=	$C_{12}H_{22}O_3$

Der niedrige Siedepunkt macht es indessen wahrscheinlich, dass der Substanz kein so hohes Moleculargewicht zukommt; sie ist vielleicht nur ein Gemenge (oder eine lose Verbindung) von Aceton mit Mesitäther.

928. Dumasin: $C_6H_{10}O$ **). Als Zersetzungsproduct des Acetons entsteht bei Destillation essigsaurer Salze, beim Durchleiten von Essigsäure oder von Aceton durch eine glühende Röhre, ein bei 120° — 125° siedender Körper, der mit dem Mesitäther gleiche Zusammensetzung zeigt, aber von demselben verschieden zu sein scheint, insofern er mit sauren schwefligsauren Alkalien Verbindungen eingeht, was der Mesitäther nicht thut (Fittig) ***).

929. Metaceton †) hat man ein bei Destillation von Zucker (1 Th.) mit gebranntem Kalk (3 Th.) entstehendes Zersetzungsproduct genannt, welches bei 84° siedet, in Wasser unlöslich ist und bei Oxydation mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure neben Kohlensäure und Essigsäure auch Propionsäure liefert. Es scheint mit dem Dumasin isomer zu sein.

*) Vgl. Gmelin, Handbuch der org. Chemie. I. 808—816.

**) Kane, Heintz, vgl. Gmelin, Handbuch der org. Chemie. I. 796.

***) Ann. Chem. Pharm. CX. 21.

†) Fremy, Ann. Chem. Pharm. XV. 278; Gottlieb, ibid. LII. 127.

Dritte Gruppe.

Zweiatomige Kohlenwasserstoffradicale: C_nH_{2n}.

An die **einatomigen Alkohole**: $C_nH_{2n+2}\Theta$, und die von denselben durch Vertretung von H_2 durch Θ sich ableitenden einatomigen Säuren: $C_nH_{2n}\Theta_2$, schliessen sich zunächst zwei Körpergruppen an, deren empirische Formeln schon höchst einfache Beziehungen zu den Formeln jener Körper erkennen lassen. Man hat: 930.

Einatomige Alkohole:	$C_nH_{2n+2}\Theta$	$C_nH_{2n}\Theta_2$	einatomige Säuren.
Zweiatomige Alkohole:	$C_nH_{2n+2}\Theta_2$	$C_nH_{2n}\Theta_3$	zweiatomige Säuren.

Oder in Beispielen:

Alkohol:	$C_2H_6\Theta$	$C_2H_4\Theta_2$	Essigsäure.
Glycol:	$C_2H_6\Theta_2$	$C_2H_4\Theta_3$	Glycolsäure.

Die **zweiatomigen Alkohole** unterscheiden sich von den einatomigen, und ebenso die zweiatomigen Säuren von den einatomigen, nur dadurch, dass sie bei gleichem Gehalt an Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen **ein** Atom Sauerstoff mehr enthalten.

In ihrem chemischen Charakter zeigen die **Glycole** ebenfalls eine grosse Analogie mit den einatomigen Alkoholen, aber es findet dabei die charakteristische Verschiedenheit statt, dass in den Glycolen **zwei** Atome Wasserstoff durch Radicale vertretbar sind, während in den einatomigen Alkoholen nur **ein** Atom Wasserstoff durch Radicale ersetzbar ist. Dieselbe Verschiedenheit findet sich wieder bei den beiden Säuregruppen *). 931.

Diese Verschiedenheit wird ausgedrückt durch die typischen Formeln:

Einatomige Alkohole:	$\left.\begin{matrix}C_n\overset{\prime}{H}_{2n+1}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_n\overset{\prime}{H}_{2n-1}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	einatomige Säuren.
Zweiatomige Alkohole:	$\left.\begin{matrix}C_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}C_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-2}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	zweiatomige Säuren.

Oder in Beispielen:

Alkohol:	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_5\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime}{H}_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	Essigsäure.
Glycol:	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime\prime}{H}_4\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}C_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	Glycolsäure.

Man sieht leicht, dass die in den Formeln der zweiatomigen Alkohole und Säuren als Radicale angenommenen Atomgruppen sich von den Radicalen der einatomigen Alkohole und Säuren durch **ein** Atom Was-

*) Dass in der Glycolsäure und den mit ihr homologen Säuren nur **ein** Atom Wasserstoff mit Leichtigkeit gegen Metalle ausgetauscht wird, während das andere leichter durch andere Radicale ersetzt wird, wurde mehrfach erwähnt (z. B. §§. 215, 293) und wird gelegentlich dieser Säuren noch besprochen.

serstoff unterscheiden, welches sie weniger enthalten. Durch den Verlust dieses Wasserstoffs sind die Radicale, die vorher einatomig, d. h. einem Atom Wasserstoff äquivalent waren, jetzt zweiatomig, d. h. zwei Atomen Wasserstoff äquivalent geworden, wie sich dies aus den früher entwickelten Ansichten über die Atomigkeit und Aneinanderlagerung des Kohlenstoffs ergibt.

Die zweiatomigen Alkohole und Säuren können demnach betrachtet werden als zwei Molecüle Wasser, die dadurch zu einem Molecül zusammengehalten sind, dass zwei den verschiedenen Wassermolecülen zugehörige Wasserstoffatome, durch ein zweiatomiges Radical vertreten sind. Z. B.:

Typus.	Glycol.	Glycolsäure.
$\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$	$\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}$

Es ist vielleicht nicht ungeeignet, bei dieser Gelegenheit wieder darauf aufmerksam zu machen, dass die typische Auffassungs- und Schreibweise nichts anderes ist als ein conventionell gewählter Ausdruck der Thatsachen. Die Thatsache selbst ist die, dass durch Hinzutreten von einem Atom Sauerstoff zu dem sonst unverändert bleibenden Molecül, ein Atom Wasserstoff seinen Charakter in der Weise umändert, dass es sich jetzt leichter von der Gruppe der Kohlenstoffatome loslöst.

932. Alle Abkömmlinge der zweiatomigen Alkohole und alle Metamorphosen, durch welche solche Verbindungen entstehen, können in einfacher Weise durch typische Formeln dargestellt werden, in welchen Atomgruppen von der Form: Θ_nH_{2n} als zweiatomige Radicale angenommen sind.

In allen solchen Formeln drückt die typische Schreibart genau dasselbe aus, was bei den einatomigen Alkoholen und Säuren durch eine entsprechende Schreibart angedeutet wurde.

So zeigt z. B. die Formel des Glycols, dass in diesem Körper zwei Atome Wasserstoff durch Radicale vertretbar sind. Z. B.:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ Na\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ Na\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2\overset{\prime}{H_3}\Theta\\ \Theta_2\overset{\prime}{H_3}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Sie zeigt ferner, dass die beiden typischen Sauerstoffatome durch Chlor ersetzbar sind (bei Einwirkung von Phosphorchlorid z. B.). Dabei kann nun entweder ein Atom Sauerstoff durch die äquivalente Menge Chlor, oder es können zwei Atome Sauerstoff durch 4 At. Chlor ersetzt werden; im ersteren Fall löst sich ein Molecül Salzsäure los, im zweiten treten zwei Atome Wasserstoff des Glycols in Verbindung mit Chlor aus. Man hat:

$$\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2\mathrm{H}_4}\end{matrix}\right\}\Theta \atop \left.\begin{matrix}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \frac{\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2\mathrm{H}_4}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}}{\mathrm{H\ Cl}} \qquad \frac{\mathrm{H\ Cl}}{\frac{\overset{\prime\prime}{\Theta_2\mathrm{H}_4}\left\{\begin{matrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{matrix}\right.}{\mathrm{H\ Cl}}}$$

Die zweiatomigen Alkohole bilden also ein Chlorid mehr als die einatomigen. Ausser dem eigentlichen Chlorid: $\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.Cl_2$ erzeugen sie noch ein zwischen diesem und dem Glycol selbst intermediäres Chlorid, ein Oxychlorid: $\Theta_2H_5\Theta Cl$. Diese Verbindungen leiten sich ab von den folgenden Typen:

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \mathrm{H\ Cl}\end{matrix} \qquad \left\{\begin{matrix}\mathrm{HCl}\\ \mathrm{HCl}\end{matrix}\right.$$

Diese Beispiele zeigen schon, dass die zweiatomigen Radicale **mehrere** Molecüle von gleicher oder von verschiedener Natur zusammenhalten können (vgl. §§. 200 ff.) und dass sie so eine weit grössere Anzahl von Verbindungen zu erzeugen im Stande sind, wie die einatomigen. (Vgl. auch die typische Zusammenstellung des vom Aethylglycol sich ableitenden Verbindungen §. 962.)

Die **zweiatomigen Radicale**: Θ_nH_{2n} sind in isolirtem Zustand 933.
bekannt. Das Verhalten dieser Kohlenwasserstoffe und viele ihrer Bildungsweisen stehen mit der oben mitgetheilten Ansicht über ihren chemischen Charakter in Uebereinstimmung. Diese Kohlenwasserstoffe entstehen nämlich — ausser bei tiefer gehender Zersetzung verschiedener Substanzen von complicirterer Zusammensetzung — auch aus den einatomigen Alkoholen: $\Theta_nH_{2n+2}\Theta$; oder aus anderen Verbindungen derselben Radicale; und zwar durch Reactionen die deutlich zeugen, dass die einatomigen Radicale: Θ_nH_{2n+1} ein Atom Wasserstoff verlieren und so die Kohlenwasserstoffe Θ_nH_{2n} erzeugen.

Die einatomigen Alkohole zerfallen bei Einwirkung wasserentziehender Substanzen (Chlorzink, Phosphorsäureanhydrid, Schwefelsäure etc.), bisweilen auch bei Einwirkung hoher Temperaturen allein, in Wasser und Kohlenstoffe. Z. B.:

Aethylalkohol. Aethylen.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2\mathrm{H}_5}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \;=\; \left.\begin{matrix}\Theta_2\mathrm{H}_4\,.\,\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\right\}\Theta \;=\; \Theta_2\mathrm{H}_4 \;+\; \mathrm{H}_2\Theta$$

Die Chloride (Bromide, Jodide) der Alkoholradicale zerfallen häufig schon beim starken Erhitzen ihrer Dämpfe oder bei Einwirkung erhitzter Metalloxyde, in Salzsäure und Kohlenwasserstoffe. Z. B.:

Aethylchlorid. Aethylen.

$$\overset{\prime}{\Theta_2\mathrm{H}_5}.\mathrm{Cl} \;=\; \Theta_2\mathrm{H}_4\,.\,\mathrm{HCl} \;=\; \Theta_2\mathrm{H}_4 \;+\; \mathrm{HCl}$$

Auch bei Zersetzung anderer Verbindungen der einatomigen Alkoholradicale treten häufig die Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} auf. So entsteht z. B. Aethylen beim Erhitzen von Teträthylammoniumhydrat (§. 725), bei Einwirkung von Aethyljodid auf Natriumäthyl (§. 767). Ferner entsteht Ceten bei Destillation von Wallrath (§. 699); Melen bei Destillation von Wachs (§. 908) etc.

Die Kohlenwasserstoffe Θ_nH_{2n} zeigen das Verhalten zweiatomiger Radicale. Sie verbinden sich direct mit zwei Atomen: Chlor, Brom oder Jod; z. B.:

Aethylen.	Aethylenchlorid.	Aethylenbromid.	Aethylenjodid.
$\overset{''}{\Theta_2H_4}$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.Cl_2$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.Br_2$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.J_2$

Die so erzeugten Substanzen verhalten sich wie die Chloride, Bromide oder Jodide zweiatomiger Radicale, d. h. sie sind fähig, bei Einwirkung auf gewisse Substanzen, die mit dem Chlor oder Brom verbundene Atomgruppe gegen zwei Atome Wasserstoff oder gegen zwei Atome Silber etc. auszutauschen. So entsteht z. B. bei Einwirkung von Aethylenjodid auf essigsaures Silber das Diacetylglycol, aus welchem dann Glycol erhalten werden kann. Man hat:

Aethylenjodid. 2 Mol. essigs. Silber. Jodsilber. Diacetylglycol.

$$J_2 . \overset{''}{\Theta_2H_4} \quad \begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ Ag\\ Ag\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}\Theta\\ \\ \\ \Theta\end{matrix}\right. = 2\,AgJ + \begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\left\}\begin{matrix}\Theta\\ \\ \Theta\end{matrix}\right.$$

934. Die Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} zeigen indess noch eine andere Seite ihres chemischen Verhaltens. Aus den eben erwähnten Chloriden (und Bromiden) wird nämlich, bei Einwirkung von Alkalien (besonders in alkoholischer Lösung) Salzsäure eliminirt. Das entstandene Product, das als Substitutionsproduct des ursprünglich angewandten Kohlenwasserstoffs betrachtet werden kann, ist wieder fähig sich mit 2 Atomen Chlor zu verbinden. Das so erzeugte Chlorid kann wieder Salzsäure verlieren und so weiter fort, bis schliesslich aller Wasserstoff des angewandten Kohlenwasserstoffs durch Chlor ersetzt ist. Jeder Kohlenwasserstoff kann so als Ausgangspunkt von zwei Reihen chlorhaltiger Körper dienen, von welchen die der einen als Substitutionsproducte des Kohlenwasserstoffs selbst, die der andern als Substitutionsproducte seines Chlorids betrachtet werden können (vgl. §. 999).

935. Genetische Beziehungen der zweiatomigen Kohlenwasserstoffradicale: Θ_nH_{2n} zu den Verbindungen anderer Radicale.

I. Einatomige Alkoholradicale: Θ_nH_{2n+1}.

Dass die Kohlenwasserstoffe Θ_nH_{2n} aus den einatomigen Alkoholen und auch aus andern Verbindungen derselben Radicale entstehen können, wurde oben erwähnt (§. 933).

Zu diesen Uebergängen einatomiger Alkoholradicale in zweiatomige gehört auch die Bildung von Carbylsulfat, Aethionsäure und Isäthionsäure bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Aethylalkohol und Aethyläther. Da dieselben Substanzen auch, und zwar leichter, aus Aethylen (Θ_2H_4) erhalten werden können, so kann man sie als Verbindungen dieses zweiatomigen Radicals betrachten §. 992.

Umgekehrt können die Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n}, indem sie sich an ein Atom Wasserstoff anlagern einatomige Alkoholradicale und resp. Verbindungen dieser Radicale erzeugen. Sie verbinden sich z. B. mit mehr oder weniger grosser Leichtigkeit, mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure und erzeugen so die Chloride, Bromide und Jodide der einatomigen Alkoholradicale; sie verbinden sich ebenso direct mit Schwefelsäurehydrat und erzeugen die betreffenden Aetherschwefelsäuren.

Das Aethylen; Θ_2H_4 verbindet sich verhältnissmässig leicht (bei 50stündigem Erhitzen auf 100°) mit Jodwasserstoff, weniger leicht mit Chlor- oder Bromwasserstoff; Propylen: Θ_3H_6; Amylen: Θ_5H_{10}; Caprylen: Θ_8H_{16} und Ceten: $\Theta_{16}H_{32}$ vereinigen sich ebenfalls bei lang anhaltendem Erhitzen auf 100° mit Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure *).

Das Aethylen wird von Schwefelsäurehydrat erst bei lang anhaltendem Schütteln absorbirt; das Propylen und Butylen dagegen verbinden sich leicht mit Schwefelsäure **).

Da die so erhaltenen Verbindungen (Chloride, Bromide, Jodide und Aetherschwefelsäuren) fähig sind beim Kochen mit Wasser oder Metalloxyden die betreffenden Alkohole zu erzeugen, so gibt diese Reaction ein Mittel in die Hand, aus vielen Kohlenwasserstoffen die zugehörigen einatomigen Alkohole synthetisch darzustellen ***).

Zu diesen Rückbildungen von Verbindungen einatomiger Alkoholradicale aus den zweiatomigen Kohlenwasserstoffen, gehören auch die bei Einwirkung der Chloride des Schwefels auf Aethylen und Amylen entstehenden Producte.

Die beiden Chloride des Schwefels verhalten sich bei dieser Reaction wie das Sulfid und Bisulfid des Chlors (dem Kaliumsulfid und Kaliumbisulfid entsprechend):

*) Berthelot, Ann. Chem. Pharm. CIV. 184; CXV. 114.

**) Berthelot, ibid. XCIV. 78.

***) Dass das Aethylen sich mit Schwefelsäurehydrat direct zu Aethylschwefelsäure verbindet, war schon 1825 von Faraday und 1826 von Hennel beobachtet worden. Die Bildung des Alkohols aus Aethylschwefelsäure war damals bekannt, und es war somit ein Mittel gegeben, den Alkohol aus Aethylen synthetisch darzustellen (vgl. Gmelin, Handb. der org. Ch. I. 526, 272). In neuerer Zeit haben Berthelot's umfassende synthetische Versuche diese Thatsachen völlig festgestellt und ihnen von neuem die Aufmerksamkeit der Chemiker zugewendet.

Chlorsulfid.	Chlorbisulfid.
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S_2$

Wirkt Aethylen: Θ_2H_4 auf diese Chloride ein, so lagert sich die Gruppe Θ_2H_4 an Chlor an, gerade so, wie sie bei den eben erwähnten Reactionen sich an den Wasserstoff der Salzsäure oder des Schwefelsäurehydrats anlagert; es entstehen *):

Aethylendichlorosulfid.	Aethylendisulfochlorid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4Cl\\\Theta_2H_4Cl\end{matrix}\right\}S_2$

Beide Körper können betrachtet werden als Substitutionsproducte des Mercaptans (§. 673) und des Aethylbisulfids (§. 674). Man hat:

Mercaptan.	Aethylbisulfid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}S_2$
Dichlormercaptan.	Monochloräthylbisulfid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3Cl_2\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4Cl\\\Theta_2H_4Cl\end{matrix}\right\}S_2$

Bei Einwirkung von Aethylen auf Chlorbisulfid entsteht noch: Chloräthylenbisulfochlorid (Dichloräthylbisulfid) und aus diesem wird durch Chlor das Dichloräthylenbisulfochlorid erhalten, dessen Identität mit dem aus Aethylbisulfid dargestellten Trichloräthylbisulfid nachgewiesen wurde. Man hat:

Dichloräthylbisulfid.	Trichloräthylbisulfid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3Cl_2\\\Theta_2H_3Cl_2\end{matrix}\right\}S_2$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl_3\\\Theta_2H_2Cl_3\end{matrix}\right\}S_2$

(Vgl. ferner die entsprechenden Amylverbindungen §. 972).

Die folgende Zusammenstellung zeigt, dass ein Substitutionsproduct eines einatomigen Alkohols dieselbe Formel besitzt, wie das Oxychlorid eines zweiatomigen; z. B. Monochloräthylalkohol gleich salzsaures Glycol:

Alkohol.	Monochloralkohol.	Essigsäure.	Monochloressigsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4Cl\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$
Alkohol.	Salzs. Glycol.	Essigsäure.	Monochloressigsäure.
$\Theta_2H_4\left\{\begin{matrix}H\\H\,\Theta\end{matrix}\right.$	$\Theta_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\H\,\Theta\end{matrix}\right.$	$\Theta_2H_2\Theta\left\{\begin{matrix}H\\H\,\Theta\end{matrix}\right.$	$\Theta_2H_2\Theta\left\{\begin{matrix}Cl\\H\,\Theta\end{matrix}\right.$
Glycol.		Glycolsäure.	
$\left.\begin{matrix}H\\\Theta_2H_4\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$		$\left.\begin{matrix}H\\\Theta_2H_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	

*) Guthrie, Ann. Chem. Pharm. CXIII. 266; CXVI. 234. — Vgl. auch: Niemann, ibid. CXIII. 288.

Da nun bei den entsprechenden Säuren, deren Formeln beigefügt sind, eine einatomige Säure in eine zweiatomige und umgekehrt eine zweiatomige in eine einatomige umgewandelt werden kann (z. B. Essigsäure in Glycolsäure und umgekehrt), indem man die dem salzsauren Glycol entsprechende Verbindung (Monochloressigsäure = salzsaure Glycolsäure) als Zwischenglied benützt, so ist es sehr wahrscheinlich, dass in der Gruppe der Alkohole die entsprechende Reaction ausführbar ist. Wenn auch aus Alkohol kein Glycol erhalten werden kann, weil bei Einwirkung von Chlor auf Alkohol nicht Substitutionsproducte sondern Oxydationsproducte entstehen, so wird sich doch das Glycol zu Alkohol reduciren lassen, indem man zuerst salzsaures Glycol darstellt und in diesem dann, durch Zink oder Natriumamalgam das Chlor durch Wasserstoff ersetzt.

II. Beziehungen der zweiatomigen Kohlenwasserstoffradicale zu den 936.
einatomigen Säuren $\Theta_n H_{2n} \Theta_2$.

Aus den fetten Säuren entstehen bei einigen Reactionen diejenigen Kohlenwasserstoffe $\Theta_n H_{2n}$ (oder auch Verbindungen dieser zweiatomigen Radicale), die 1 At. Θ weniger enthalten als die fette Säure.

So entsteht z. B. aus Baldriansäure bei elektrolytischer Zersetzung ihres Kalisalzes neben Butyl (§. 693) auch Butylen.

Hierher gehört auch die Bildung der Disulfometholsäure und der Disulfoätholsäure bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Essigsäure oder Propionsäure (vgl. §. 998). Da die fetten Säuren bei vielen Reactionen sich verhalten als enthielten sie das einatomige Alkoholradical von 1 At. Kohlenstoff weniger (§. 796), entsprechend der Formel:

$$\text{Essigsäure} = \begin{matrix}\Theta H_3 \\ \left.\begin{matrix}\Theta\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

so ist die Bildung der Kohlenwasserstoffe $\Theta_n H_{2n}$ und ebenso die Bildung der erwähnten Sulfosäuren aus einer fetten Säure von 1 At. Θ mehr, im Grund genommen nur eine Umwandlung eines einatomigen Alkoholradicals: $\Theta_n H_{2n+1}$ in ein zweiatomiges: $\Theta_n H_{2n}$.

III. Beziehungen zu zweiatomigen Säuren. 937.

1) Die Glycole sind fähig durch directe Oxydation (Einwirkung von Salpetersäure oder von Sauerstoff unter Vermittlung von feinzertheiltem Platin) in zweiatomige Säuren überzugehen. Dabei werden (genau wie bei der Bildung der fetten Säuren aus den Alkoholen) 2 Atome Wasserstoff durch ein Atom Sauerstoff ersetzt und es entstehen so Hydrate der zweiatomigen Oxykohlenwasserstoffradicale. Da diese letzteren durch Wiederholung derselben Oxydation in die Hydrate der zweiatomigen Dioxy-

kohlenwasserstoffradicale übergehen können, so können aus jedem Glycol durch Oxydation zwei verschiedene zweiatomige Säuren erhalten werden. Z. B.:

Glycol.	Glycolsäure.	Oxalsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_2\Theta}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

2) Die zweiatomigen Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} sind fähig, auf indirectem Weg zweiatomige Säuren zu erzeugen, welche 2 Atome Θ mehr enthalten.

Gerade so wie die Cyanide der einatomigen Alkoholradicale unter Aufnahme von Wasser zu den Ammoniaksalzen der fetten Säuren werden; z. B.:

Aethylcyanid. Propionsäure.

$$\Theta_2H_5.\Theta N + 2H_2\Theta = \Theta_3H_6\Theta_2 + NH_3$$

so entsteht aus Aethylencyanid bei Behandeln mit Kalihydrat Bernsteinsäure und Ammoniak (Simpson):

Aethylencyanid. Bernsteinsäure.

$$\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}\Theta N\\\Theta N\end{matrix}\right. + 4H_2\Theta = \Theta_4H_6\Theta_4 + 2NH_3$$

938. IV. Beziehungen zu **dreiatomigen** Kohlenwasserstoffradicalen. Reactionen der Art sind bis jetzt nur wenige bekannt. Bei Einwirkung von Phosphorjodür (P_2J_4) auf Glycerin entsteht Propylen und gleichzeitig Allylbromid, welches als Jodsubstitutionsproduct des Propylens betrachtet werden kann:

Glycerin.	Propylen.	Allyljodid.
$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta$	$\overset{''}{\Theta_3H_6}$	$\Theta_3H_5J.$

Umgekehrt kann aus Allyljodid das Allyltribromid erhalten werden; dieses gibt mit essigsaurem Silber das Triacetglycerin (Triacetin) aus welchem durch Zersetzen Glycerin gewonnen werden kann:

Allyljodid.	Allyltribromid.	Triacetin.	Glycerin.
Θ_3H_5J	$\overset{'''}{\Theta_3H_5}.Br_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\(\overset{'}{\Theta_2H_3\Theta})_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{'''}{\Theta_3H_5}\\H_3\end{matrix}\right\}\Theta_3$

Hierher gehört auch die Bildung des **Methylenjodids** und anderer Methylenverbindungen aus Jodoform:

Jodoform.	Methylenjodid.
$\overset{'''}{\Theta H}.J_3$	$\overset{''}{\Theta H_2}.J_2$

Isomerieen der Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} und ihrer Verbindungen untereinander und mit andern Substanzen. 939.

1) Die Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} sind alle untereinander **isomer**, resp. mit einander **polymer**.

Da häufig bei Zersetzungen, z. B. bei trockner Destillation organischer Substanzen, verschiedene dieser Kohlenwasserstoffe neben einander entstehen; da ferner in manchen in der Natur vorkommenden Stoffen z. B. in einigen Steinölen, verschiedene dieser Kohlenwasserstoffe neben einander enthalten sind; so ist es einleuchtend, der Polymerie wegen, dass die Elementaranalyse nicht zeigt, mit welchem Kohlenwasserstoff man es gerade zu thun hat, dass vielmehr zur Entscheidung dieser Frage die physikalischen Eigenschaften und ganz besonders die Zusammensetzung und Eigenschaften der Abkömmlinge studirt werden müssen. Bisweilen entstehen bei einer Reaction, durch welche ein bestimmter Kohlenwasserstoff erhalten werden sollte, gleichzeitig polymere Modificationen dieses Kohlenwasserstoffs. So wird z. B. bei Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink neben Amylen auch Paramylen erhalten.

2) Die Chloride der Kohlenwasserstoffe sind isomer mit den einfach gechlorten Chloriden der Alkoholradicale. So ist z. B. Aethylenchlorid isomer mit Monochloräthylchlorid (§. 690).

Aethylenchlorid.	Monochloräthylchlorid.
$\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4 . Cl_2$	$\Theta_2\overset{\prime}{H}_4Cl . Cl$

Die Substitutionsproducte des Aethylenchlorids sind isomer mit den an Chlor reicheren Substitutionsproducten des Aethylchlorids (vgl. §. 690).

Die Chloride der Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} sind ferner isomer mit den aus den Aldehyden sich ableitenden Chloriden. So ist das Aethylenchlorid (§. 953) isomer mit Aethylidenchlorid (§. 844). Bemerkenswerth ist, dass diese beiden in ihren Eigenschaften verschiedenen Verbindungen durch alkoholische Kalilösung eine und dieselbe Substanz des Chloräthylen: Θ_2H_3Cl (§. 953) liefern. In ganz ähnlicher Weise ist das Propylenchlorid: $\Theta_3H_6Cl_2$ (§. 958) isomer mit dem aus dem Aceton sich herleitenden Methylchloracetol (§. 925); und auch diese beiden Chlorverbindungen geben beim Behandeln mit alkoholischer Kalilösung ein und dasselbe Substitutionsproduct des Propylens, das Chlorpropylen: Θ_3H_5Cl.

Mit dem Brompropylenbromid: $\Theta_3H_5Br_3$ sind isomer das Allyltribromid und des Tribromhydrin.

3) Die Oxyde der Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} sind isomer mit den Aldehyden. Z. B.:

Aethylenoxyd.	Aldehyd.
$\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4 . \Theta$	$\Theta_2H_4\Theta$

Das Aethylenoxyd ist folglich auch isomer und resp. polymer mit all den beim Aldehyd erwähnten Substanzen (§§. 839, 912).

Bemerkenswerth ist, dass bei Einwirkung von Chlorzink auf Glycol statt des Aethylenoxyds, dessen Bildung hätte erwartet werden sollen, der mit diesem isomere Aldehyd auftritt und gleichzeitig eine der polymeren Modificationen des Aldehyds, der Acraldehyd (§. 839).

4) Einzelne der früher (§§. 846 ff.) beschriebenen Abkömmlinge des Aldehyds sind isomer mit entsprechenden Derivaten des Glycols. Namentlich die folgenden:

aus Glycol.	aus Aldehyd.
Diäthylglycol.	Acetal.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\Theta\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}$
Diacetylglycol.	Aldehyd-Acetanhydrid.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\Theta\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\Theta\end{matrix}\right\}$
Salzsaur. Acetylglycol.	Aldehyd-Acetylchlorid.
$\begin{matrix}\Theta_2H_4\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl\\\Theta\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\Theta\\(\Theta_2H_3\Theta)Cl\end{matrix}\right\}$

Es wurde früher schon darauf aufmerksam gemacht, dass die zuletzt (3 und 4) erwähnten Isomerieen zu denjenigen gehören, über deren Ursache man sich am wenigsten Rechenschaft zu geben im Stande ist (§. 319).

940. Für einzelne der von den Kohlenwasserstoffen: Θ_nH_{2n} sich ableitenden Substitutionsproducte hat man beobachtet, dass sie unter gewissen noch nicht näher ermittelten Bedingungen sich in feste polymere Modificationen umwandeln. So wird z. B. flüssiges Bromäthylen: Θ_2H_3Br beim Aufbewahren in einer zugeschmolzenen Röhre oft und bisweilen sehr rasch zu einer festen weissen Masse (Hofmann) *). Eine ähnliche Umwandlung hat Regnault schon vor längerer Zeit für das Bichloräthylen: $\Theta_2H_2Cl_2$ beobachtet.

In der folgenden Specialbeschreibung sind zuerst die Kohlenwasserstoffe selbst besprochen; nachher ihre Chlor-, Brom- und Jodverbindungen und die von ihnen sich herleitenden Substitutionsproducte. Man hat dann alle die Substanzen zusammengestellt, in welchen die Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} die Rolle zweiatomiger Radicale spielen; und zwar zunächst die Glycole und ihre Abkömmlinge, dann die Stickstoff, Phosphor und Arsen enthaltenden Basen, und endlich die von der Schwefelsäure sich ableitenden Verbindungen (s. g. Sulfosäuren) dieser zweiatomigen Radicale.

*) Ann. Chem. Pharm. CXV. 271.

Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n}. 941.

Namen.	Formel.	Siedepunkt.	Schmelzpunkt.
Methylen (unbekannt)	$\Theta\ H_2$		
Aethylen (Elayl)	$\Theta_2\ H_4$		
Propylen (Tritylen)	$\Theta_3\ H_6$		
Butylen (Ditetryl, Tetrylen)	$\Theta_4\ H_8$		
Amylen	$\Theta_5\ H_{10}$		
Hexylen (Caproylen, Oleen)	$\Theta_6\ H_{12}$		
Oenanthylen	$\Theta_7\ H_{14}$	35° (39°)	
Caprylen	$\Theta_8\ H_{16}$	55°	
(Nonylen, Elaën, Naphten)	$\Theta_9\ H_{18}$	95°	
(Paramylen)	$\Theta_{10}H_{20}$	125°	
—	—	110°	
Ceten	$\Theta_{16}H_{32}$		
—	—	—	—
Ceroten	$\Theta_{27}H_{54}$	275°	57°–58°
—	—	—	—
Melen	$\Theta_{30}H_{60}$	370°–380°	62°
—	—		—
Paraffin	Θ_nH_n		33°–63°
—	—		—
Ozokerit	Θ_nH_n		75° und 90°

Viele dieser Kohlenwasserstoffe können aus den entsprechenden einatomigen Alkoholen erhalten werden; entweder durch Einwirkung wasserentziehender Substanzen oder durch Zersetzung dieser Alkohole oder ihrer Verbindungen durch Hitze (§. 933). — Auch die diesen Alkoholen entsprechenden Aldehyde und Säuren (fette Säuren) liefern bei manchen Zersetzungen solche Kohlenwasserstoffe (§. 936); namentlich entstehen dieselben, wenn die fetten Säuren durch glühende Röhren geleitet oder wenn Salze der fetten Säuren der trocknen Destillation unterworfen werden. Auch die Oelsäure gibt bei trockner Destillation Kohlenwasserstoffe von der Formel: Θ_nH_{2n}. Viele organische Substanzen von complicirter Zusammensetzung liefern ebenfalls bei trockner Destillation solche Kohlenwasserstoffe; so enthält z. B. das bei Destillation von Fetten, Harzen, Holz oder Steinkohlen entstehende Gas (Leuchtgas), Aethylen, Butylen etc. Bei allen diesen Destillationen entstehen gleichzeitig flüssige und selbst feste Kohlenwasserstoffe von derselben Zusammensetzung (Paraffin). — Bei der trocknen Destillation des Holzes und der Steinkohlen werden neben diesen Kohenwasserstoffen auch noch kohlenstoffreichere Substan-

zen gebildet (namentlich: Benzol, Phenylalkohol, Kreosot etc.); bei den Harzen und bituminösen Schiefern (Bogheadkohle), dagegen bestehen die gasförmigen, flüssigen und festen Destillationsproducte fast ausschliesslich aus den Kohlenwasserstoffen C_nH_{2n} (vgl. §. 691).

Fertig gebildet in der Natur sind flüssige Kohlenwasserstoffe in verschiedenen Steinölen aufgefunden worden *) (vgl. auch §. 691); feste Kohlenwasserstoffe (Paraffin) hat man in Steinölen, in der Boghead-Cannelkohle etc. gefunden. Auch die s. g. Erdwachse, Erdharze (Ozokerit etc.) sind feste Kohlenwasserstoffe von der Zusammensetzung C_nH_{2n}.

Besondere Erwähnung verdienen noch die von Berthelot **) als Synthesen ***) der Kohlenwasserstoffe bezeichneten Bildungsweisen. Wird Schwefelkohlenstoffdampf mit Schwefelwasserstoff über glühende Metalle geleitet, so entsteht: Aethylen. Beim Durchleiten einer Mischung von Sumpfgas und Kohlenoxydgas durch eine glühende Röhre entsteht Propylen. Bei Destillation von ameisensaurem Baryt wird Aethylen und Propylen gebildet. Bei Destillation von essigsaurem Natron mit gleichviel Natronkalk bilden sich neben Methylwasserstoff (§. 626) auch Aethylen, Propylen, Butylen und Amylen etc.

942. **Aethylen.** Elayl. Oelbildendes Gas: C_2H_4. Entdeckt 1795 von den holländischen Chemikern: Deimann, Paets van Troostwyk, Bondt und Lauwerenburgh. Es entsteht beim Erhitzen von Aethylalkohol mit concentrirter Schwefelsäure, bei trockner Destillation der ameisensauren, essigsauren, buttersauren Salze, der Fette, Harze, des Holzes, der Steinkohlen etc. und ist daher Bestandtheil aller Leuchtgase.

Zur Darstellung des Aethylens erhitzt man zweckmässig ein Gemenge von 1 Vol. Alkohol mit 4 Vol. Schwefelsäure, dem man um das Schäumen zu vermeiden soviel Sand zusetzt, dass ein dicker Brei entsteht. Man wäscht das Gas mit Kalilauge zur Entfernung von schwefliger Säure und Kohlensäure.

Das Aethylen ist ein farbloses schwach ätherisch riechendes Gas; bei — 110° kann es durch starken Druck zur Flüssigkeit verdichtet werden. Spec. Gew. 0,97; Löslichkeit in Wasser und Alkohol vgl. §. 491. Aether absorbirt es in reichlicher Menge; auch von Kupferchlorür wird es gelöst.

*) Vgl. z. B. Ann. Chem. Pharm. CXIII. 169; CXIV. 279; CXV. 19.

**) Ann. Chem. Pharm. CVIII. 188.

***) Berthelot bezeichnet alle künstlichen Bildungsweisen als Synthesen. Es ist zweckmässiger diesen Ausdruck für diejenigen Metamorphosen zu reserviren, bei welchen durch verhältnissmässig einfache (und folglich durch Formeln darstellbare) Reactionen complicirtere Substanzen aus einfacheren gebildet werden.

Das Aethylen brennt mit leuchtender Flamme. Da es beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr zu Grubengas und Kohle zersetzt wird:

$$\begin{array}{cccc} \text{Aethylen.} & & \text{Methylwasserstoff.} & \\ \Theta_2H_4 & = & \Theta H_4 & + \ \Theta \end{array}$$

so ist es wahrscheinlich, dass in der Flamme des Aethylens dieselbe Zersetzung stattfindet, so dass also eigentlich das gebildete Grubengas brennt, während die abgeschiedene Kohle zum Glühen erhitzt wird und dadurch die Flamme leuchtend macht. In Chlorgas brennt das Aethylen mit stark russender Flamme:

$$\Theta_2H_4 + 2\,Cl_2 = \Theta_2 + 4\,HCl.$$

Mischt man 1 Vol. Aethylen mit 2 Vol. Chlor und zündet das Gemenge an, so brennt es langsam ab und es scheidet sich viel Kohle aus.

Das Aethylen verbindet sich direct mit Chlor, Brom oder Jod (§. 933), mit Untersalpetersäure und mit den Chloriden des Schwefels (§. 935). Mit wasserfreier oder mit rauchender Schwefelsäure erzeugt es Carbylsulfat und Isäthionsäure (§. 994). — Mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure oder Jodwasserstoffsäure verbindet es sich bei langanhaltendem Erhitzen, mit Schwefelsäurehydrat bei andauerndem Schütteln; es entstehen Aethylchlorid-, bromid- oder jodid und Aethylschwefelsäure (§. 935).

943. Propylen: Θ_3H_6. Es entsteht, wenn die Dämpfe von Amylalkohol *) oder von Valeriansäure durch ein glühendes Rohr geleitet werden. Es wird häufig bei trockner Destillation gebildet; in besonders reichlicher Menge z. B. wenn Oelsäure (10 Th.) mit Kalkhydrat (3 Th.) und Natronkalk (3 Th.) destillirt wird. Auch beim Erhitzen eines Gemenges von essigsaurem Kali mit oxalsaurem Kalk wird Propylen erzeugt **). Es entsteht ferner neben Allyljodid bei Einwirkung von Phosphorjodür (P_2J_4) auf Glycerin; und endlich bei Behandeln des Allyljodids (Θ_3H_5J) mit Quecksilber und Salzsäure (Berthelot und De Luca).

Das Propylen ist gasförmig, durch starken Druck verdichtbar; bei — 40° wird es noch nicht flüssig. Es löst sich in 6—10 Vol. Wasser, Alkohol löst 12—13 Vol. Propylen. Rauchende Schwefelsäure absorbirt es rasch; auch Schwefelsäurehydrat absorbirt es weit leichter als das Aethylen. Es verbindet sich wie dieses mit Chlor, Brom oder Jod und bei langem Erhitzen mit Salzsäure etc.

944. Butylen: Θ_4H_8. (Ditetryl). Es wurde 1825 von Faraday aus dem durch Destillation von Oel dargestellten Leuchtgas durch starken Druck abgeschieden und seitdem auch in andern Leuchtgasen nachgewiesen. Es

*) Reynolds, Ann. Chem. Pharm. LXXVII. 114.

**) Dusart, ibid. XCVII. 127.

entsteht häufig neben andern Kohlenwasserstoffen bei trockner Destillation; und in verhältnissmässig grosser Menge bei elektrolytischer Zersetzung des valeriansauren Kali's *).

Das Butylen ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig; es verdichtet sich bei etwa 0°. — Von rauchender Schwefelsäure wird es rasch aufgenommen; es verbindet sich direct mit Chlor und Brom.

945. Amylen: Θ_5H_{10}. Es entsteht bei Destillation von Amylalkohol mit Chlorzink **) oder mit überschüssiger Schwefelsäure; ferner bei trockner Destillation amylschwefelsaurer Salze ***). Es wurde von Couërbe in durch Druck verdichtetem Leuchtgas aufgefunden.

Das von Marchand neben andern Producten bei Destillation der äthylschwefelsauren Salze erhaltene Aetheron scheint mit Amylen identisch zu sein.

Das Amylen siedet bei 35°; es verbindet sich direct mit Chlor und Brom und wird von rauchender Schwefelsäure leicht aufgenommen. Es verbindet sich langsam mit Salzsäure etc.

Das Amylen ist vor einiger Zeit als Anaestheticum vorgeschlagen (Snow, 1856) und versuchsweise statt des Chloroforms und des Aethyläthers angewandt worden.

Caproylen: Θ_6H_{12}. (Hexylen, Oleen). Von Fremy unter den Destillationsproducten der Oelsäure aufgefunden.

Oenanthylen: Θ_7H_{14}. Vom Limpricht †) durch Einwirkung von Natrium auf Oenanthylenchlorid erhalten.

Caprylen: Θ_8H_{16}. (Octylen). Entsteht bei Destillation von Caprylalkohol mit Schwefelsäure oder Chlorzink ††); und bei Destillation pelargonsaurer Salze (Cahours).

Elaën: Θ_9H_{18} (Nonylen) wird neben Caproylen bei Destillation der Hydrooleïnsäure und Metaoleïnsäure gebildet (Fremy).

Das von Pelletier und Walter aus Steinöl durch Destillation abgeschiedene Naphten (Siedep. 115°) ist vielleicht mit Elaën identisch.

Paramylen: $\Theta_{10}H_{20}$. Entsteht neben Amylen bei Destillation von Amylalkohol mit Schwefelsäure.

946. Ceten: $\Theta_{16}H_{32}$. Von Dumas und Peligot durch Destillation von Cetylalkohol mit Phosphorsäureanhydrid erhalten, bildet sich auch bei Destillation des Wallraths (§. 908). Es ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 275° siedet. Es verbindet sich langsam mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure zu Cetylverbindungen.

Bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Alkohol (Aetherdarstellung) wird

*) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. LXIX. 269.
**) Balard, ibid. LII. 316.
***) Kekulé, ibid. LXXV. 280.
†) Limpricht, ibid. CIII. 85.
††) Bouis, ibid. XCII. 396.

häufig eine als schweres Weinöl bezeichnete Substanz gewonnen, die ein Gemenge von Schwefelsäureäthyläther und Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung $\Theta_n H_{2n}$ zu sein scheint. Durch Behandeln mit Wasser und Destillation wird ein bei 280° siedender Kohlenwasserstoff erhalten, das leichte Weinöl, Aetherin oder Aetherol, der mit dem Ceten grosse Aehnlichkeit zeigt.

Aehnliche Producte entstehen bei trockner Destillation der äthylschwefelsauren Salze, bei Einwirkung von Chlorzink, von Phosphorsäureanhydrid etc. auf Alkohol.

Ceroten: $\Theta_{27}H_{54}$. Krystallinische Substanz, die bei Destillation des chinesischen Wachses entsteht und durch wiederholte Destillation in flüssige Kohlenwasserstoffe zersetzt wird *).

Melen: $\Theta_{30}H_{60}$. Entsteht bei trockner Destillation des Bienenwachses. Es löst sich in Aether und in fetten und flüchtigen Oelen. Aus siedendem Alkohol krystallisirt es in Schuppen, die bei 62° schmelzen **).

Paraffin. Mit dem Namen Paraffin bezeichnet man im Allgemei- 947.
nen diejenigen, dem Ceroten und Melen ähnlichen und nach der Formel $\Theta_n H_{2n}$ zusammengesetzten festen Kohlenwasserstoffe, die bei Destillation von Holz, Braunkohle, Torf und bituminösen Schiefern entstehen. Das Moleculargewicht dieser Substanzen hat bis jetzt nicht festgestellt werden können, da man dieselben noch nicht in wohlcharakterisirte Verbindungen überzuführen vermochte. Da Paraffine von verschiedener Darstellung völlig verschiedene Schmelzpunkte zeigen und da sie ferner durch fractionirte Krystallisation aus Alkohol in Producte von verschiedenem Schmelzpunkt zerlegt werden können, so muss man annehmen, dass die als Paraffin bezeichneten Substanzen Gemenge von verschiedenen homologen und nach der Formel $\Theta_n H_{2n}$ zusammengesetzten Kohlenwasserstoffen sind. An die durch Destillation erhaltenen Paraffine schliessen sich die als natürliche Paraffine, Erdwachs etc. bezeichneten Substanzen (Ozokerit, Scheererit, Fichtelit u. s. w.) an; ferner die festen Bestandtheile einiger Steinöle z. B. des Rangoon-Theers.

Bolley ***) hat in neuester Zeit gezeigt, dass in einzelnen bituminösen Schiefern z. B. in der Boghead-Cannelkohle das Paraffin schon fertig gebildet enthalten ist und durch Alkohol und Aether ausgezogen werden kann.

Die Schmelzpunkte einiger Paraffine sind beispielsweise die folgenden.

Parafffin durch Destillation:

des bituminösen Schiefers von Autun	33°
von Holz .	33°,5—47°,5

*) Brodie, Ann. Chem. Pharm. LXVII. 210.

**) Ettling, Brodie, ibid. LXXI. 156.

***) Ann. Chem. Pharm. CXV. 61.

von Torf 46°,7
von Boghead-Cannelkohle 45°,5—52
von rheinischem Blätterschiefer 50°,5
von bituminösem Schiefer von Glasgow 55°
[Aus diesem letzteren durch fractionirte Krystallisation] 45°—58°

Natürliches Paraffin:

aus Boghead-Cannelkohle 41°
aus Rangoon-Theer 61°
Ozokerit (von Borystow in Galizien) 60°
aus Galizischem Erdwachs durch fractionirte Krystallisation 65°

Das Paraffin wurde 1830 von Reichenbach in den Destillationsproducten des Buchenholzes entdeckt. Ueber sein chemisches Verhalten ist nur sehr wenig bekannt. Durch längeres Kochen mit Salpetersäure wird es oxydirt unter Bildung von Buttersäure, Valeriansäure, Bernsteinsäure etc.

Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht ein; mit geschmolzenem Paraffin gibt es Substitutionsproducte, als Endproduct einen Körper der annähernd $C_5H_7Cl_3$ zusammengesetzt ist *). Das Paraffin ist unlöslich in Wasser, löslich in Aether und in heissem Alkohol.

948. Chlor-, Brom- und Jodderivate der Kohlenwasserstoffe: C_nH_{2n}.

Dass die Kohlenwasserstoffe: C_nH_{2n} sich direct mit 2 Cl, 2 Br, 2 J vereinigen, wurde oben (§. 933) erwähnt. Von so erhaltenen Verbindungen kennt man die folgenden:

Chloride.	Formel.	Siedepunkt.	Bromide.	Formel.	Siedepunkt.	Jodide.	Formel.
Methylenchlorid	$C\,H_2\,Cl_2$	40°				Methylenjodid	$C\,H_2J_2$
Aethylenchlorid	$C_2H_4\,Cl_2$	85°	Aethylenbromid	$C_2H_4\,Br_2$	129°	Aethylenjodid	$C_2H_4J_2$
Propylenchlorid	$C_3H_6\,Cl_2$	103°	Propylenbromid	$C_3H_6\,Br_2$	144°	Propylenjodid	$C_3H_6J_2$
Butylenchlorid	$C_4H_8\,Cl_2$	127°	Butylenbromid	$C_4H_8\,Br_2$	160°		
Amylenchlorid	$C_5H_{10}Cl_2$	—	Amylenbromid	$C_5H_{10}Br_2$	170°—180°		

*) Bolley, Ann. Chem. Pharm. CVI. 231.

Die so erhaltenen Chloride und Bromide verlieren bei Einwirkung 949.
von alkoholischer Kalilösung Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, indem gleichzeitig Körper gebildet werden, die als Chlor- oder Bromsubstitutionsproducte der angewandten Kohlenwasserstoffe betrachtet werden können. Diese sind wieder fähig sich direct mit Cl_2 oder Br_2 zu verbinden, zu Substanzen, die wiederum Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure eliminiren können und so weiter fort, bis endlich aller Wasserstoff durch Chlor oder Brom vertreten ist. Man kann so aus jedem Kohlenwasserstoff zwei Reihen Chlor- (oder Brom-) haltiger Substanzen darstellen, von welchen die eine Substitutionsproducte des Kohlenwasserstoffs, die andere Substitutionsproducte seines Chlorids enthält.

Abkömmlinge der Art sind bis jetzt nur von dem Aethylen ausführlich untersucht. Man kennt die folgenden Körper:

	Substitutionsproducte von:				
	Siedepunkt.	Aethylen.	Chlorid.	Siedepunkt.	
Aethylen		Θ_2H_4			
			$\Theta_2H_4\ .Cl_2$	85°	Aethylenchlorid.
Chloräthylen	+ 18°	Θ_2H_3Cl			
			$\Theta_2H_3Cl\ .Cl_2$	115°	Chloräthylenchlorid.
Bichloräthylen	+ 35°	$\Theta_2H_2Cl_2$			
			$\Theta_2H_2Cl_2\ .Cl_2$	137°	Bichloräthylenchlorid.
Trichloräthylen	?	$\Theta_2H\ Cl_3$			
			$\Theta_2H\ Cl_3\ .Cl_2$	154°	Trichloräthylenchlorid.
Perchloräthylen	116°,7	$\Theta_2\ Cl_4$			
			$\Theta_2\ Cl_4\ .Cl_2$	182°	Perchloräthylenchlorid. (Anderthalb-chlorkohlenstoff.)

Das Aethylenchlorid ist isomer mit dem Monochloräthylchlorid, die von ihm sich ableitenden Substitutionsproducte sind isomer mit den an Chlor reicheren Substitutionsproducten des Aethylchlorids (§. 690). Die Endglieder beider Reihen: das Perchloräthylenchlorid: $\Theta_2Cl_4.Cl_2$ und das Perchloräthylchlorid: $\Theta_2Cl_5.Cl$, sind ein und derselbe Chlorkohlenstoff: Θ_2Cl_6 (§. 956).

Es mag hier schon erwähnt werden, dass die eben angeführten Substanzen wirklich durch die beschriebene und in der Tabelle angedeutete Aufeinanderfolge von Reactionen erhalten werden können; indessen erfolgen diese Reactionen niemals mit vollständiger Schärfe. Schon bei Einwirkung von Chlor auf Aethylen wird neben dem Aethylenchlorid etwas Salzsäure gebildet und es entstehen gleichzeitig Substitutionsproducte

des Aethylenchlorids. Bei fortgesetzter Einwirkung des Chlors auf Aethylenchlorid kann nach und nach aller Wasserstoff durch Chlor substituirt und so Perchloräthylenchlorid (Anderthalbchlorkohlenstoff) erhalten werden.

Während alle wasserstoffhaltigen Substitutionsproducte des Aethylenchlorids, wie dieses selbst, von alkoholischer Kalilösung zersetzt werden unter Austritt von Salzsäure, wird das Perchloräthylenchlorid von Kali nicht mehr angegriffen; bei Einwirkung von Schwefelkalium dagegen verliert es Chlor und wird zu Perchloräthylen.

950. Aus Aethylenbromid können, nach kurzen Angaben von Cahours*), Bromsubstitutionsproducte des Aethylens und des Aethylenbromids erhalten werden, die den oben aufgeführten Chlorsubstitutionsproducten vollständig entsprechen. Genauer untersucht sind nur die folgenden:

Aethylen	Θ_2H_4		
Bromäthylen	Θ_2H_3Br	$\Theta_2H_4 . Br_2$	Aethylenbromid
Bibromäthylen	$\Theta_2H_2Br_2$	$\Theta_2H_3Br . Br_2$	Bromäthylenbromid
—	—	—	
Perbromäthylen	Θ_2Br_4	—	

Man kennt ferner ein Perchloräthylenbromid: $\Theta_2Cl_4 . Br_2$, welches durch directe Vereinigung von Perchloräthylen mit Brom entsteht (Malaguti).

Auch aus Aethylenjodid wird bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung Jodwasserstoffsäure eliminirt und es entsteht ein Jodsubstitutionsproduct des Aethylens: das Jodäthylen oder Aldehydenjodid: Θ_2H_3J (Siedep. 56⁰) (Regnault).

951. Aus Propylen sind die folgenden chlorhaltigen Verbindungen erhalten worden:

			Siedep.	
Propylen	Θ_3H_6			
Chlorpropylen	Θ_3H_5Cl	$\Theta_3H_6 . Cl_2$	93⁰—98⁰	Propylenchlorid
Bichlorpropylen	$\Theta_3H_4Cl_2$	$\Theta_3H_5Cl . Cl_2$	170⁰	Chlorpropylenchlorid
Trichlorpropylen	$\Theta_3H_3Cl_3$	$\Theta_3H_4Cl_2 . Cl_2$	195⁰	Bichlorpropylenchlorid
Quadrichlorpropylen	$\Theta_3H_2Cl_4$	$\Theta_3H_3Cl_3 . Cl_2$	220⁰—225⁰	Trichlorpropylenchlorid
Quintichlorpropylen	$\Theta_3H\ Cl_5$	$\Theta_3H_2Cl_4 . Cl_2$	240⁰—245⁰	Quadrichlorpropylenchlorid
Perchlorpropylen	$\Theta_3\ Cl_6$	$\Theta_3H\ Cl_5 . Cl_2$	260⁰	Quintichlorpropylenchlorid
		$\Theta_3\ Cl_6 . Cl_2$	280⁰	Perchlorpropylenchlorid.

*) Compt. rend. XXXI. 293

Durch Einwirkung von Brom hat man die folgenden Verbindungen erhalten:

	Siedep.			Siedep.	
Propylen		Θ_3H_6	$\Theta_3H_6 . Br_2$	145°	Propylenbromid
Brompropylen	62°	Θ_3H_5Br	$\Theta_3H_5Br . Br_2$	192°	Brompropylenbromid.
Bibrompropylen	120°	$\Theta_3H_4Br_2$	$\Theta_3H_4Br_2 . Br_2$	226°	Bibrompropylenbromid
Tribrompropylen		$\Theta_3H_3Br_3$	$\Theta_3H_3Br_3 . Br_2$	255°	Tribrompropylenbromid.

Die übrigen Kohlenwasserstoffe sind noch nicht in dieser Richtung bearbeitet worden.

Methylenderivate *). Das Methylen selbst ist bis jetzt nicht 952.
bekannt. Einzelne Abkömmlinge des Methylens sind in neuester Zeit aus dem Jodoform: ΘHJ_3 erhalten worden.

Methylenjodid: ΘH_2J_2. Wird durch Einwirkung von Jodoform (4 Mol.) auf eine nicht zu concentrirte alkoholische Lösung von Natriumäthylat (9 Mol.), und Fällen mit Wasser erhalten (Buttlerow). Es entsteht auch, wenn man Jodoform in zugeschmolzenen Röhren einige Stunden auf 150° erhitzt und mit Wasser destillirt (Hofmann). Das Methylenjodid ist eine gelbe bei 181° unter theilweiser Zersetzung flüchtige Flüssigkeit, die bei + 2° zu breiten Krystallblättern erstarrt. Es gelingt nicht aus dem Methylenjodid das Methylen selbst darzustellen; bei Einwirkung von Kalium oder Natrium erfolgt die Zersetzung unter Explosion; bei Einwirkung von Natriumamalgam entweicht wesentlich Wasserstoffgas.

Der von Brüning **) durch Behandeln von Jodoform mit alkoholischer Kalilösung erhaltene Körper (dem die Formel: C_2HJ_2O beigelegt wurde), ist nach allen Eigenschaften identisch mit Methylenjodid.

Methylenchlorid: ΘH_2Cl_2 entsteht bei Einwirkung von Chlor auf Methylenjodid, als farblose, dem Chloroform ähnlich riechende Flüssigkeit.

Vgl. ferner: Dioxymethylen, Essigsäure-Methylglycol etc. (§. 969).

Aethylenderivate.

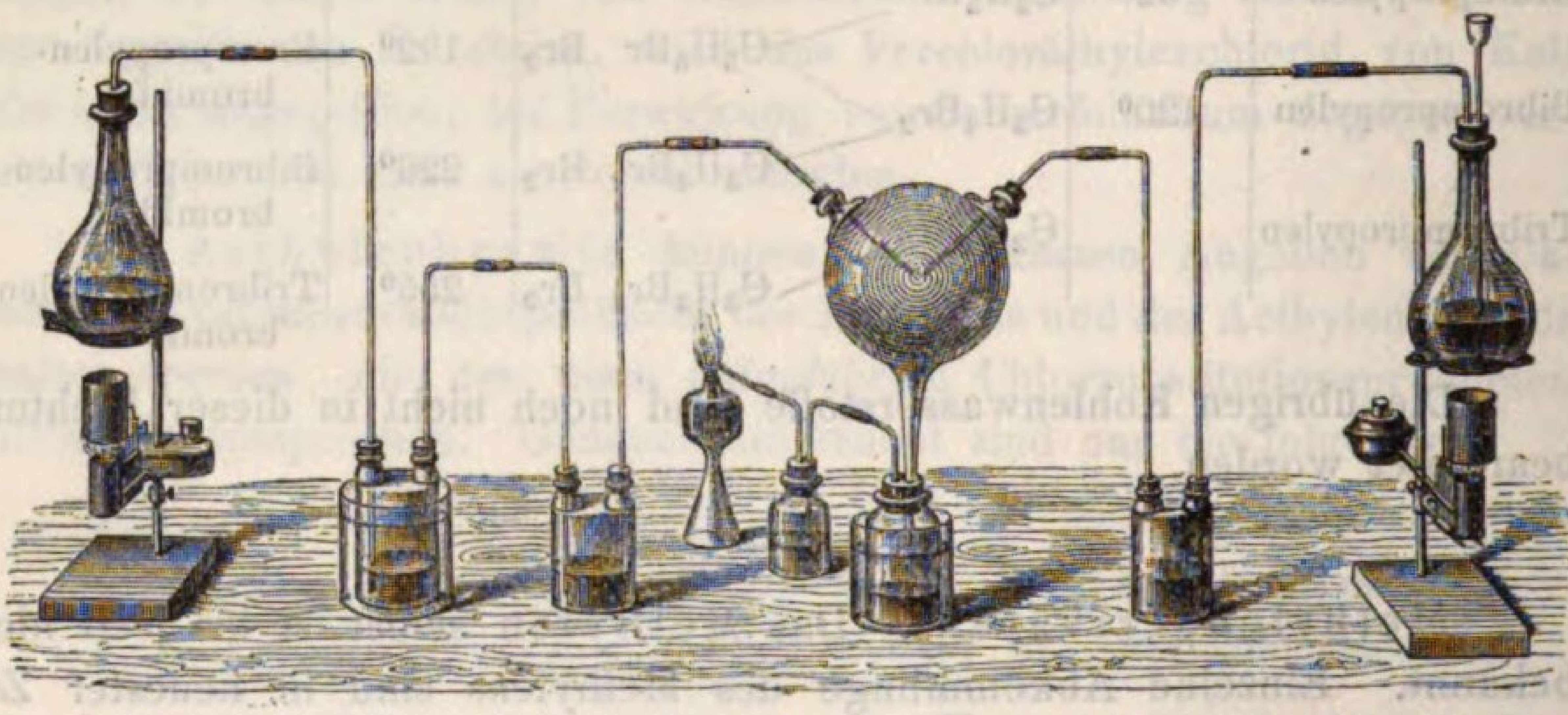
Aethylenchlorid: $\Theta_2H_4.Cl_2$ (Elaylchlorid, Oel der holländischen 953.
Chemiker) 1795 von den §. 942 genannten Chemikern entdeckt. Es bildet sich leicht, wenn Aethylen und Chlor in feuchtem Zustand auf ein-

*) Buttlerow, Ann. Chem. Pharm. CVII. 110; CXI. 242; CXIV. 204; CXV. 322. Hofmann, ibid. CXV. 267.

**) Ann. Chem. Pharm. CIV. 187.

ander einwirken; sind beide Gase völlig trocken, so findet fast keine Wirkung statt.

Zur Darstellung des Aethylenchlorids lässt man entweder Chlor und Aethylen in einen Glasballon zusammentreten:



oder man leitet Aethylen durch den Tubulus einer Retorte in eine schwach erwärmte Chlormischung (2 Braunstein, 3 Kochsalz, 4 Wasser, 5 Schwefelsäure) und destillirt dann ab. Auch durch Einleiten von Aethylen in Antimonsuperchlorid kann Aethylenchlorid dargestellt werden. Es entsteht ferner bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Glycol.

Das Aethylenchlorid ist eine farblose, angenehm riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit (spec. Gew. 1.27), die mit grün gefärbter, stark russender Flamme brennt.

Von Zink wird es beim Erhitzen zersetzt unter Freiwerden von Aethylen (Wanklyn und Thann). Bei Einwirkung von Natrium oder Kalium entweicht ein Gemenge von Wasserstoff und Chloräthylen: Θ_2H_3Cl. Durch alkoholische Kalilösung und ebenso durch Natriumäthylat zerfällt es unter Bildung von Chloräthylen:

Aethylenchlorid. Chloräthylen.

$$\Theta_2H_4Cl_2 = \Theta_2H_3Cl + HCl$$

Von Schwefelsäure wird es nicht angegriffen. Chlor wirkt substituirend und erzeugt als Endproduct Anderthalbchlorkohlenstoff. Einwirkung von Schwefelkalium und Schwefelwasserstoffkalium vgl. §. 968.

954. **Aethylenbromid**: $\Theta_2H_4Br_2$. (Elaylbromid.) Entdeckt von Balard 1826. Es wird leicht erhalten, indem man Brom mit Aethylen sättigt, das Product mit Kali wäscht, mit Chlorcalcium trocknet und rectificirt.

Da durch die Reaction beträchtliche Erwärmung stattfindet, empfiehlt man unter Wasser befindliches Brom anzuwenden, um Verlust an Brom zu vermeiden.

Das Product ist reiner, wenn trocknes Brom angewandt und die Masse stets etwas abgekühlt wird. Hofmann *) empfiehlt das Brom in eine vorher über Wasser mit Elayl gefüllte Flasche zu bringen, die Flasche dann mit einem Kork zu verschliessen, durch welche eine bis fast zum Boden reichende Glasröhre eingeführt ist und dann unter öfterem Umschütteln das Aethylen aus einem Gasometer einströmen zu lassen.

Das Aethylenbromid ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei niederer Temperatur (etwa 0⁰) krystallinisch erstarrt, bei 9⁰ schmilzt und bei 129⁰ siedet; spec. Gew. 2,16.

Mit weingeistigem Kali zerfällt es und erzeugt Bromäthylen: Θ_2H_3Br (vgl. auch §. 950). Dieses verbindet sich leicht mit Brom und erzeugt so Bromäthylenbromid: $\Theta_2H_3Br_3$ **), aus welchem durch alkoholische Kalilösung Bibromäthylen: $\Theta_2H_2Br_2$ erhalten wird (Sawitsch).

Das Aethylenbromid zeigt leichter doppelte Zersetzung als das Aethylenchlorid. Mit Schwefelkalium und Schwefelwasserstoffkalium gibt es dieselben Producte wie dieses. Mit essigsaurem Kali erzeugt es Monacetylglycol etc. vgl. §§. 965 ff.

Das Monobromäthylen erleidet bei Einwirkung von Natriumäthylat oder Natriumamylat eine sehr merkwürdige Zersetzung; es zerfällt nämlich zu Bromwasserstoff und Acetylen (Sawitsch) ***). Man hat:

Monobromäthylen. Acetylen.

$$\Theta_2H_3Br = \Theta_2H_2 + HBr.$$

Dieselbe Zersetzung tritt ein, wenn Monobromäthylen (oder auch Monochloräthylen) in eine ammoniakalische Lösung von salpetersaurem Silber eingeleitet wird; man erhält dann die Silberverbindung des Acetylens (Miasnikoff) †).

Aethylenjodid: $\Theta_2H_4.J_2$ (Faraday 1821). Es entsteht, wenn 955.
Aethylen im Sonnenlicht oder bei gelinder Wärme (50⁰—60⁰) auf Jod einwirkt.

Im Kleinen erhält man es leicht durch Ueberleiten von Aethylen über erhitztes Jod; ein Theil des Productes sublimirt in farblosen Nadeln. Zur Darstellung grösserer Mengen erwärmt man das Jod in einem langhalsigen Kolben und leitet das Aethylen auf die Oberfläche des Jods. Man steigert die Wärme sehr allmälig und leitet, sobald die Masse flüssig geworden ist, das Aethylen in dieselbe ein. Man erhält zuletzt eine braune Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Man wäscht mit Kali und krystallisirt aus Alkohol um.

Das Aethylenjodid entsteht auch wenn Aethyljodid durch Hitze, z. B. beim Durchleiten seines Dampfes durch eine glühende Röhre zersetzt wird:

*) Ann. Chem. Pharm. CXV. 269.

**) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. CIV. 243.

***) Compt. rend. LII. 157. — Bull. Soc. chim. 1861. S. 7.

†) Bull. Soc. chim. 1861. S. 12.

Aethyljodid. Aethylenjodid. Aethylen.

$$2\,\Theta_2H_5J = \Theta_2H_4J_2 + \Theta_2H_4 + H_2$$

Das Aethylenjodid krystallisirt in farblosen Nadeln oder Prismen. Es schmilzt bei 73° und sublimirt leicht, zersetzt sich aber dabei stets zum Theil. Nur in einer Atmosphäre von Aethylengas kann es in farblosen Krystallen sublimirt werden. Es löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und siedendem Alkohol, beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das meiste aus.

Das Aethylenjodid zerfällt leicht in Aethylen und Jod. Diese Zersetzung findet schon bei gewöhnlicher Temperatur und besonders im Lichte statt; sie erfolgt rasch beim Erhitzen (85°). Von alkoholischer Kalilösung wird es zum Theil zu Jodwasserstoff und Jodäthylen: Θ_2H_3J (siedet: 56°) zersetzt. Chlor oder Brom setzen Jod in Freiheit und bilden Aethylen-chlorid oder bromid.

Das Aethylenjodid zeigt leicht doppelte Zersetzung.

956. Anderthalbchlorkohlenstoff: Θ_2Cl_6 (Perchloräthylenchlorid: $\Theta_2Cl_4.Cl_2$; Perchloräthylchlorid: $\Theta_2Cl_5.Cl$). Entdeckt von Faraday 1821. — Der Anderthalbchlorkohlenstoff ist das Endproduct der Einwirkung des Chlors auf Aethylenchlorid und auf Aethylchlorid (vgl. §. 690). Er entsteht auch bei Zersetzung des Doppeltchlorkohlenstoffs: ΘCl_4 durch Hitze (§. 640) und ferner bei Zersetzung des Perchloräthyläthers (§. 689) und anderer völlig gechlorter Aethylätherarten.

Zur Darstellung des Anderthalbchlorkohlenstoffs leitet man — zweckmässig unter directer Einwirkung der Sonnenstrahlen — Chlor durch siedendes Aethylenchlorid. Bei zerstreuten Tageslicht bleibt die Zersetzung unvollständig, aber man kann leicht den gebildeten Chlorkohlenstoff vom unzersetzten Aethylenchlorid oder den zwischen liegenden Substitutionsproducten trennen.

Der Anderthalbchlorkohlenstoff krystallisirt in farblosen wohlausgebildeten Krystallen; er schmilzt bei 160° und siedet bei 182°, die Dämpfe verdichten sich leicht zu Krystallen. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und in heissem Alkohol.

Der Anderthalbchlorkohlenstoff zerfällt leicht zu Chlor und Einfachchlorkohlenstoff:

Anderthalbchlorkohlenstoff. Einfachchlorkohlenstoff.

$$\Theta_2Cl_6 = \Theta_2Cl_4 + Cl_2$$

Diese Spaltung erfolgt schon durch Einwirkung der Hitze, z. B. bei öfter wiederholter Destillation, oder wenn die Dämpfe durch ein glühendes Rohr geleitet werden; sie erfolgt ferner bei Einwirkung von Phosphor, Schwefel oder Jod; am leichtesten, wenn Anderthalbchlorkohlenstoff mit Zink und Schwefelsäure oder mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoffkalium behandelt wird.

Erhitzt man Anderthalbchlorkohlenstoff mit Metallen oder trocknen Metalloxyden, so findet vollständige Zersetzung statt. Bei mehrtägigem Erhitzen mit festem Kalihydrat auf 210°—220° entstehen: Chlorkalium, Wasser und oxalsaures Kali (Geuther) *); bei längerem Erhitzen mit alkoholischer Kalilösung auf 100° wird ebenfalls oxalsaures Kali gebildet, neben Chlorkalium, Wasserstoff, Aethylen etc. (Berthelot) **).

Einfachchlorkohlenstoff. Perchloräthylen: Θ_2Cl_4 (Faraday 957.
1821). Entsteht aus Anderthalbchlorkohlenstoff nach einer der eben angegebenen Methoden; aus Trichloräthylenchlorid: $\Theta_2HCl_3 . Cl_2$ durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung etc.

Zur Darstellung trägt man am besten Anderthalbchlorkohlenstoff, oder auch das durch Zersetzung des Doppeltchlorkohlenstoffs (§. 640) erhaltene Gemenge von Einfachchlorkohlenstoff und Anderthalbchlorkohlenstoff, allmälig in eine mit Schwefelwasserstoff gesättigte Lösung von Kalihydrat in Alkohol. Man destillirt, sobald die Gasentwicklung aufgehört hat, fällt das Destillat mit Wasser und reinigt durch Destillation.

Der Einfachchlorkohlenstoff ist eine leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 122° siedet (Regnault); spec. Gew. 1,619. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und Aether.

Er verbindet sich im Sonnenlicht direct mit Chlor zu krystallirendem Anderthalbchlorkohlenstoff. Bei gleichzeitiger Einwirkung von Chlor und Wasser auf Einfachchlorkohlenstoff im Sonnenlicht entsteht Trichloressigsäure (§. 872). Erhitzt man Einfachchlorkohlenstoff mit gepulvertem Kalihydrat auf 200°, so wird, und zwar leichter als aus Anderthalbchlorkohlenstoff, oxalsaures Kali gebildet, während gleichzeitig Wasserstoff frei wird (Geuther). Leitet man die Dämpfe von Einfachchlorkohlenstoff durch ein rothglühendes Porzellanrohr, so entsteht unter Freiwerden von Chlor ein von Julin entdeckter und nach ihm benannter Chlorkohlenstoff: Θ_2Cl_2, der entweder das Chlorsubstitutionsproduct des Acetylens: Θ_2H_2 oder vielleicht Perchlornaphtalinchlorid: $\Theta_{10}Cl_8.Cl_2$ ist.

Einfachbromkohlenstoff (Perbromäthylen): Θ_2Br_4. Entsteht nach Löwig ***) bei Einwirkung von Brom auf Alkohol oder auf Aether. Kleine Krystallblättchen, die bei 50° schmelzen.

Propylenderivate.

Das Propylenchlorid: $\Theta_3H_6.Cl_2$ und das Propylenbromid: 958.
$\Theta_3H_6Br_2$ wurden 1851 von Reynolds †) dargestellt.

*) Ann. Chem. Pharm. CXI. 174.

**) ibid. CIX. 121. Diese Zersetzung kann aufgefasst werden als directer Austausch der sechsatomigen Gruppe: Θ_2 gegen die äquivalente Menge, d. h. gegen sechs Atome Wasserstoff oder Kalium.

***) ibid. III. 292.

†) ibid. LXXVII. 114.

Das Propylenchlorid siedet zwischen 93° und 98°; es gibt mit alkoholischer Kalilösung das bei etwa 30° siedende Chlorpropylen: Θ_3H_5Cl, welches mit dem aus Methylchloracetol (vgl. Aceton §. 925) dargestellten Chlorpropylen identisch ist, und sich wie dieses mit Brom zu bei etwa 170° siedendem Chlorpropylenbromid: $\Theta_3H_5Cl.Br_2$ verbindet (Friedel) *).

Aus Propylenbromid entsteht durch Einwirkung alkoholischer Kalilösung leicht Brompropylen: Θ_3H_5Br (Cahours). Dieses Brompylen vereinigt sich mit Brom und bildet so das Brompropylenbromid: $\Theta_3H_5Br.Br_2$. Ein mit diesem wie es scheint identisches Brompropylenbromid entsteht bei Einwirkung von Bromdampf auf siedendes Propylenbromid (Wurtz) **). Das nach beiden Methoden dargestellte Brompropylenbromid siedet bei 195° und wird beim Abkühlen nicht fest.

Eine mit dem Brompropylenbromid isomere Verbindung, das Allyltribromid: $\Theta_3H_5.Br_3$, wird erhalten, wenn Brom auf Allyljodid: Θ_3H_5J einwirkt. Es siedet bei 217°—218° und erstarrt beim Abkühlen zu farblosen Krystallen, die bei 16° schmelzen. Das so dargestellte Allyltribromid gibt bei Einwirkung auf essigsaures Silber Triacetin, aus welchem dann Glycerin erhalten werden kann (Wurtz) ***). Es gibt mit Ammoniak eine bromhaltige Base, das Di-bromallylamin $= \left.\begin{matrix}\Theta_3H_4Br\\ \Theta_3H_4Br\\ H\end{matrix}\right\}N$ (Simpson) †).

Eine dritte isomere Substanz ist das bei Einwirkung von Phosphorbromid auf Glycerin entstehende Tribromhydrin: $\Theta_3H_5Br_3$, welches bei 180° siedet (Berthelot und de Luca) ††).

Propylenjodid: $\Theta_3H_6.J_2$ entsteht, wenn man Propylengas mit Jod der Einwirkung des Sonnenlichtes aussetzt oder auf 50°—60° erhitzt; es ist flüssig (Berthelot und de Luca) †††).

959. Butylenderivate *). Man kennt das Butylenchlorid: $\Theta_4H_8.Cl_2$ (Faraday 1825, Kolbe) und das Butylenbromid: $\Theta_4H_8.Br_2$ (Wurtz). Das letztere siedet bei etwa 158° und zerfällt beim Erwärmen mit alkoholischer Ammoniaklösung zu Bromammonium und Brombutylen: Θ_4H_7Br (Cahours).

Amylenderivate sind noch verhältnissmässig wenig bekannt. Man erhält aus Amylen das bei 170°—175° siedende Amylenbromid:

*) Ann. Chem. Pharm. CXII. 236.
**) ibid. Chem. Pharm. CIV. 245.
***) loc. cit. und Ann. Chem. Pharm. CII. 339.
†) Ann. Chem. Pharm. CIX. 362.
††) ibid. CI. 76.
†††) ibid. XCII. 311.
*) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. LXIX. 273. — Wurtz, ibid. CIV. 249.

$C_5H_{10}.Br_2$ und aus diesem: Bromamylen, Bromamylenbromid und Bibromamylen (Cahours) *).

Nach Guthrie **) verbindet sich das Amylen direct mit Untersalpetersäure und erzeugt so Amylennitrit: $C_5H_{11}(NO_2)_2$.

Das Oenanthylenchlorid: $C_7H_{14}.Cl_2$ ist bis jetzt nur aus Oenanthylaldehyd erhalten worden (vgl. §. 918). — Vom Caprylen weiss man nur, dass es sich mit Brom verbindet zu Caprylenbromid: $C_8H_{16}.Br_2$.

Verbindungen der zweiatomigen Radicale: C_nH_{2n}.

Es wurde oben schon erwähnt (§. 933), dass die Kohlenwasserstoffe: C_nH_{2n} häufig das Verhalten zweiatomiger Radicale zeigen. So zwar, dass die durch directe Vereinigung dieser Kohlenwasserstoffe mit Chlor, Brom oder Jod entstehenden Chloride, Bromide oder Jodide mit einigen Salzen doppelte Zersetzung zeigen, bei welchen zwei Molecüle Chlor-, Brom- oder Jodmetall entstehen, während der mit den zwei Atomen Chlor, Brom oder Jod verbunden gewesene Kohlenwasserstoff die Stelle von zwei Atomen Metall, oder — typisch ausgedrückt — die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff einnimmt. 960.

Solche Verbindungen wurden schon 1840 von Löwig und Weidmann ***) dargestellt. Aber die von diesen Chemikern durch Einwirkung von Aethylenchlorid auf alkoholische Lösungen von Schwefelkalium und Schwefelwasserstoffkalium erhaltenen Substanzen: Aethylensulfid und Aethylensulfhydrat, fanden, weil aller Analogie entbehrend, während längerer Zeit nicht die gehörige Würdigung. — 1855 zeigten dann Buff †) und gleichzeitig Sonnenschein und Meyer ††), dass bei Einwirkung von Aethylen-chlorid oder -bromid auf Schwefelcyankalium des Aethylensulfocyanat entsteht. — Kurze Zeit nachher, 1856 stellte Wurtz †††) durch Einwirkung von Aethylenjodid auf essigsaures Silber das Biacetylglycol und aus diesem den zweiatomigen Alkohol: Glycol dar.

Ausführliche Untersuchungen, die Wurtz selbst und einzelne seiner Schüler seitdem veröffentlicht haben, zeigten dann einerseits, dass eine homologe Reihe solcher zweiatomiger Alkohole existirt; und lehrten an-

*) Vgl. auch: Bauer, Bulletin de la soc. chimique. 148.
**) Ann. Chem. Pharm. CXVI. 247.
***) Pogg. Ann. XLIX. 123. — Journ. f. pr. Chem. XIX. 432.
†) Ann. Chem. Pharm. C. 229.
††) Journ. f. pr. Chemie. LXV. 257.
†††) Ann. Chem. Pharm. C. 111.

dererseits eine grosse Anzahl theoretisch höchst interessanter Abkömmlinge dieser zweiatomigen Alkohole kennen.

961. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind die **zweiatomigen Alkohole** oder **Glycole**. Man kennt bis jetzt die folgenden:

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.	Siedepunkt.
Aethylglycol	$\Theta_2H_6\,\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	197°,5
Propylglycol	$\Theta_3H_8\,\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_3H_6}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	188° - 189°
Butylglycol	$\Theta_4H_{10}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_4H_8}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	183°—184°
Amylglycol	$\Theta_5H_{12}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_5H_{10}}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	177°

Das Anfangsglied der Reihe, Methylglycol: $\Theta H_4\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta H_2}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ ist bis jetzt nicht bekannt, aber man kennt einzelne seiner Abkömmlinge (§. 969).

Bemerkenswerth ist, dass bei den zweiatomigen Alkoholen die Siedepunkte nicht mit wachsendem Moleculargewicht steigen, wie dies bei den einatomigen Alkoholen und den von diesen sich ableitenden Verbindungen der Fall ist, dass vielmehr die Siedepunkte um so niedriger liegen, je höher das Moleculargewicht ist (vgl. §. 477).

Die Bildungsweise und einzelne Eigenschaften der zweiatomigen Alkohole wurden schon §§. 931 ff. erwähnt, und werden bei Aethylglycol ausführlicher besprochen.

962. Da das **Aethylglycol** und seine Abkömmlinge am vollständigsten untersucht sind, stellen wir zunächst die von ihm sich ableitenden Verbindungen in typischer Uebersicht zusammen.

Typische Uebersicht der Aethylenverbindungen.

Typus.				
	Aethylen.			
H_2	Θ_2H_4			
	Aethylen-oxyd.	Aethylen-sulfid.	Aethylen-chlorid.	Aethylen-bromid.
$H_2\Theta$ (und 2 HCl)	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.S$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.Cl_2$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}.Br$
			Aethylen-chlorhydrat.	Aethylen-bromhydrat.
$\left\{\begin{matrix} HCl \\ \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \end{matrix}\right.$			$\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix} Cl \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$	$\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix} Br \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$
	Glycol.	Aethylen-sulfhydrat.		
$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{\Theta_2H_4} \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} \Theta \\ \Theta \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{\Theta_2H_4} \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} S \\ S \end{matrix}$		

Diäthylenalkohol *).

$$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \quad \left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix} H \\ \overset{''}{\Theta_2H_4} \\ \overset{''}{\Theta_2H_4} \\ H \end{matrix}\right\}\begin{matrix} \Theta \\ \Theta \\ \Theta \end{matrix} \; (= \Theta_4H_{10}\Theta_3)$$

Triäthylenalkohol.

$$4\,H_2\Theta \qquad \left.\begin{matrix} H \\ (\overset{''}{\Theta_2H_4})_3 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_4 \; (= \Theta_6H_{14}\Theta_4)$$

Teträthylenalkohol.

$$5\,H_2\Theta \qquad \left.\begin{matrix} H \\ (\overset{''}{\Theta_2H_4})_4 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_5 \; (= \Theta_8H_{18}\Theta_5)$$

Pentäthylenalkohol.

$$6\,H_2\Theta \qquad \left.\begin{matrix} H \\ (\overset{''}{\Theta_2H_4})_5 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_6 \; (= \Theta_{10}H_{22}\Theta_6)$$

Hexäthylenalkohol.

$$7\,H_2\Theta \qquad \left.\begin{matrix} H \\ (\overset{''}{\Theta_2H_4})_6 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta_7 \; (= \Theta_{12}H_{26}\Theta_7)$$

*) Der Diäthylenalkohol steht zum Glycol und zum Aethylenoxyd genau in derselben Beziehung wie das Nordhäuser Vitriolöl zum Schwefelsäurehydrat und zum Schwefelsäureanhydrid.

963. Man sieht, dass das zweiatomige Radical: Aethylen, zwei verschiedene Molecüle (z. B. $HCl + H_2\Theta$) zu einem Molecül vereinigen kann und dass namentlich eine grosse Anzahl von Verbindungen existiren (die Polyäthylenalkohole), die bei typischer Betrachtung als eine grössere Anzahl von Wassermolecülen angesehen werden können, welche durch mehrmaligen Eintritt des zweiatomigen Radicals zu einem Molecül zusammengehalten sind (vgl. §. 204).

In vielen dieser Verbindungen kann der typische Wasserstoff noch durch andere Radicale ersetzt werden. Man erhält so aus: Aethylenbromhydrat (Glycolbromhydrin, Glycoloxybromid) die Verbindungen:

Glycol-äthyloxybromid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\ \overset{'}{C_2H_5}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\ \Theta\end{matrix}$$

Glycol-acetyloxybromid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{C_2H_4}\\ \overset{'}{C_2H_3\Theta}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Br\\ \Theta\end{matrix}$$

Im Glycol selbst kann entweder die Hälfte oder aller typischer Wasserstoff vertreten werden. Und zwar entweder durch Metalle, wobei salzartige oder den Alkoholaten (§. 616) entsprechende Verbindungen erzeugt werden:

Mononatriumglycol.

$$\begin{array}{rl} Na & \rbrace\,\Theta \\ \overset{''}{C_2H_4} & \\ H & \rbrace\,\Theta \end{array}$$

Dinatriumglycol.

$$\begin{array}{rl} Na & \rbrace\,\Theta \\ \overset{''}{C_2H_4} & \\ Na & \rbrace\,\Theta \end{array}$$

Oder durch Alkoholradicale, wobei Verbindungen entstehen, die den Aethern (z. B. Aethyläther) entsprechen:

Monäthylglycol.

$$\begin{array}{rl} \overset{'}{C_2H_5} & \rbrace\,\Theta \\ \overset{''}{C_2H_4} & \\ H & \rbrace\,\Theta \end{array}$$

Diäthylglycol.

$$\begin{array}{rl} C_2H_5 & \rbrace\,\Theta \\ \overset{''}{C_2H_4} & \\ \overset{'}{C_2H_5} & \rbrace\,\Theta \end{array}$$

Oder endlich durch die einatomigen Radicale der fetten Säuren, wobei den Aetherarten (z. B. dem Essigäther) entsprechende und folglich den Salzen analoge Verbindungen entstehen, von welchen die eine dem neutralen, die andere dem basischen Salz eines zweiatomigen Metalles entspricht (vgl. S. 498 Anm.).

Monacetylglycol.

$$\begin{array}{rl} C_2H_3\Theta & \rbrace\,\Theta \\ \overset{''}{C_2H_4} & \\ H & \rbrace\,\Theta \end{array}$$

Diacetylglycol.

$$\begin{array}{rl} C_2H_3\Theta & \rbrace\,\Theta \\ \overset{''}{C_2H_4} & \\ \overset{'}{C_2H_3\Theta} & \rbrace\,\Theta \end{array}$$

Auch in einzelnen der Polyäthylenalkohole ist der Wasserstoff durch Säureradicale vertretbar; man kennt:

Essigsäure-diäthylenäther.	Essigsäure-triäthylenäther.	Essigsäure-teträthylenäther.
$\left.\begin{matrix}(\Theta_2\overset{''}{H_4})_2\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}(\Theta_2\overset{''}{H_4})_3\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{matrix}(\Theta_2\overset{''}{H_4})_4\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_5$

Die Verbindungen des Glycols mit zweiatomigen Säuren, z. B. Bernsteinsäure, werden bei dieser, die Benzoylverbindungen des Glycols bei Benzoesäure besprochen werden.

Die vom Glycol sich ableitenden, bei Einwirkung von Aethylenoxyd auf Ammoniak entstehenden Basen sind §. 983; die aus Glycol und Schwefelsäure entstehende Sulfoglycolsäure ist §. 993 beschrieben.

Die Bildungsweisen aller dieser Verbindungen sind leicht ver- 964.
ständlich. Im Folgenden sind die wichtigsten zusammengestellt.

Aethylenjodid wirkt lebhaft auf essigsaures Silber, es entsteht: Diacetylglycol (vgl. auch §. 933) (Wurtz).

Aethylenjodid. Essigs. Silber. Diacetylglycol.

$$\overset{''}{\Theta_2H_4}.J_2 + 2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,AgJ$$

Wird Aethylenbromid mit einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali erhitzt, so entsteht Monacetylglycol (Atkinson). Beide, das Monacetylglycol und das Diacetylglycol werden bei Einwirkung von Kalihydrat oder beim Kochen mit Barytwasser zersetzt zu essigsaurem Salz und Glycol (Wurtz). Man hat z. B.:

Diacetylglycol. Glycol. Essigs. Kali.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\K\end{matrix}\right\}\Theta$$

Monacetylglycol. Glycol. Essigs. Baryt.

$$2\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overset{''}{Ba}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = 2\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3\Theta)_2\\\overset{''}{Ba}\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Wird Glycol mit Salzsäure erhitzt, so entsteht Aethylenchlorhydrat (einfach salzsaures Glycol) (Wurtz):

Glycol. Aethylenchlorhydrat.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + HCl = \Theta_2H_4\left\{\begin{matrix}Cl\\H\Theta\end{matrix}\right. + H_2\Theta$$

Phosphorsuperchlorid wirkt lebhaft auf Glycol und bildet Aethylenchlorid, identisch mit dem durch directe Vereinigung von Aethylen mit Chlor erzeugten (Wurtz):

Glycol. Aethylenchlorid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,PCl_5 = \overset{''}{\Theta_2H_4}.Cl_2 + 2\,P\Theta Cl_3 + 2\,HCl.$$

Bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycol entsteht Aethylenjodid und Aethylenjodhydrat (Simpson). Man hat:

Glycol. Aethylenjodhydrat.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + HJ = \overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}J\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + H_2\Theta$$

Glycol. Aethylenjodid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,HJ = \overset{''}{\Theta_2H_4}.J_2 + 2\,H_2\Theta$$

Das Aethylenchlorhydrat wird von Kali leicht zersetzt unter Bildung von Aethylenoxyd (Wurtz):

Aethylenchlorhydrat. Aethylenoxyd.

$$\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Cl\\ H\,\Theta\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta + KCl + H_2\Theta$$

Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit Wasser und erzeugt so Glycol (Wurtz):

Aethylenoxyd. Glycol.

$$\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Gleichzeitig oder auch bei Einwirkung von Aethylenoxyd auf Glycol entstehen auch Polyäthylenalkohole, vorwiegend Diäthylenalkohol (Wurtz):

Aethylenoxyd. Diäthylenalkohol.

$$2\,\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$$

Das Aethylenoxyd verbindet sich direct mit Salzsäure zu Aethylenchlorhydrat (Wurtz):

Aethylenoxyd. Aethylenchlorhydrat.

$$\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta + HCl = \overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Cl\\ H\,\Theta\end{matrix}\right.$$

Es verbindet sich ebenso direct mit Essigsäure oder mit Essigsäureanhydrid und erzeugt so Acetylglycol und Diacetylglycol (Wurtz):

Aethylenoxyd. Essigsäure. Acetylglycol.

$$\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Aethylenoxyd. Essigsäure-anhydrid. Diacetylglycol.

$$\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ (\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Dabei entstehen gleichzeitig die Essigsäureäther der Polyäthylenalkohole, aus welchen dann durch Kochen mit Kali oder Baryt die Polyäthylenalkohole selbst (Di-, Tri- und Tetraäthylenalkohol) erhalten werden können (Wurtz). Z. B.:

Aethylenoxyd. Essigsäure. Essigsäure-diäthylenäther.

$$2\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.\Theta + 2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}(\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4})_2\\ (\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + H_2\Theta$$

Essigsäure-diäthylenäther. Diäthylenalkohol. Essigsaures Baryt.

$$\left.\begin{matrix}(\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4})_2\\ (\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{Ba}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}(\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4})_2\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + \left.\begin{matrix}(\Theta_2H_3\Theta)_2\\ \overset{\prime\prime}{Ba}\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Das Glycol selbst liefert beim Erhitzen mit Säurehydraten Aetherarten des Glycols, indem der typische Wasserstoff durch das Säureradical ersetzt wird (Lourenço). Man hat z. B.:

Glycol. Essigsäure. Monacetylglycol.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H\Theta_2$$

Glycol. Valeriansäure. Divalerylglycol.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ (\Theta_5H_9\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\ H_2\Theta$$

Erhitzt man Monacetylglycol mit Valeriansäure, so entsteht ein gemischter Aether des Glycols (Lourenço):

Monacetylglycol. Valeriansäure. Acetyl-valerylglycol.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_9\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_5H_9\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2 + H_2\Theta$$

Erhitzt man Glycol oder besser Mononatriumglycol mit Aethyljodid, so wird Monäthylglycol und wenn dieses oder dessen Natriumverbindung mit neuem Aethyljodid erhitzt wird, Diäthylglycol gebildet (Wurtz). Man hat:

Glycol. Aethyljodid. Monäthylglycol.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \Theta_2H_5.J = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + HJ$$

Monäthylglycol. Aethyljodid. Diäthylglycol.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \Theta_2H_5.J = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + HJ$$

Wird Glycol mit Acetylchlorid erhitzt, so bildet sich Glycolacetylchlorid (Lourenço):

Glycol. Acetylchlorid. Glycolacetylchlorid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \Theta_2H_3\Theta.Cl = \begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl\\\Theta\end{matrix}\right. + H_2\Theta$$

Butyrylchlorid wirkt in derselben Weise. Dieselben und entsprechende Verbindungen werden auch erhalten, wenn man Glycol mit dem Hydrat der fetten Säure und Salzsäure oder Jodwasserstoffsäure erhitzt (Simpson). Z. B.:

Glycol. Essigsäure. Glycolacetyljodid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta + HJ = \begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}J\\\Theta\end{matrix}\right. + 2\,H_2\Theta$$

Wird Monacetylglycol mit Salzsäure erhitzt, so entsteht leicht dasselbe Glycolacetylchlorid (Simpson):

Monacetylglycol. Glycolacetylchlorid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + HCl = \begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl\\\Theta\end{matrix}\right. + H_2\Theta$$

Erhitzt man Monacetylglycol mit Acetylchlorid, so bildet sich Diacetylglycol neben Glycolacetylchlorid; erhitzt man es mit Butyrylchlorid, so wird Acetylbutylglycol erzeugt neben Glycolacetylchlorid (Lourenço). Man hat z. B.:

Acetylglycol. Butyrylchlorid. Acetylbutyrylglycol. Glycolacetylchlorid.

$$2\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \Theta_4H_7\Theta.Cl = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_3\Theta\\\Theta_4H_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \begin{matrix}\Theta_2H_4\\\Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\left\{\begin{matrix}Cl\\\Theta\end{matrix}\right. + H_2\Theta$$

Lässt man Glycolacetylchlorid auf Silbersalze fetter Säuren einwirken, so entstehen ebenfalls gemischte Aether des Glycols (Simpson). Z. B.:

Glycolacetylchlorid.		Buttersaures Silber.		Acetylbutyrylchlorid.		

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\ \Theta\end{matrix} + \left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta\\ Ag\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\\ \Theta_4H_7\Theta\end{matrix}\right\}\Theta_2 + AgCl$$

Wird Glycolacetylchlorid mit Kali behandelt, so entsteht leicht Aethylenoxyd (Simpson):

Glycol-acetylchlorid.		Aethylenoxyd.	Essigsaures Kali.	

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_3\Theta\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\ \Theta\end{matrix} + 2\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta = \overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ K\end{matrix}\right\}\Theta + KCl + H_2\Theta$$

Lässt man endlich Aethylenbromid bei etwa 120° auf Glycol einwirken, so entstehen (neben Aethylenbromhydrat) verschiedene Polyäthylenalkohole: Di-, Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaäthylenalkohol, von welchem die letzteren nur bei vermindertem Druck (im luftleeren Raum) destillirt werden können (Lourenço). Man hat z. B.:

Glycol.		Aethylenbromid.		Penta-äthylenalkohol.	

$$3\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\,\overset{''}{\Theta_2H_4}.Br_2 = \left.\begin{matrix}(\overset{''}{\Theta_2H_4})_5\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_6 + 4\,HBr$$

Wird bei dieser Darstellung über 130° erhitzt, so werden statt der Polyäthylenalkohole entsprechende Polyäthylenbromhydrate erhalten (Lourenço).

Alle diese Bildungsweisen sind völlig analog der Bildung der Aetherarten der einatomigen Alkohole.

Aethylenverbindungen *).

Aethylenglycol. Glycol: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Das Aethylglycol wird 965.

*) Vgl. Wurtz, Ann. Chem. Pharm. C. 110 u. 116; CIII. 366; CIV. 174; CVIII. 84; CX. 125; CXIII. 255; CXIV. 51; CXVI. 249; CXVII. 136. Ausführliche Abhandlung über Glycole. Ann. Chim. Phys. [3] LV. 400. u. Ann. Chem. Pharm. Suppl. I. 85.
Atkinson, Ann. Chem. Pharm. CIX. 232.
Simpson, ibid. CXII. 146; CXIII. 115.
Lourenço, ibid. CXIII. 253; CXIV. 122 u. 126; CXV. 358 und Repert. de Wurtz. 1860. Dec. 467.
Debus, ibid. CX. 316.

aus dem Monacetylglycol oder dem Diacetylglycol durch Zersetzen mit Kalihydrat oder mit Barytlösung dargestellt.

Bei Zersetzung des Diacetylglycols mit Kalihydrat darf nicht mehr als 2 Mol. $KH\Theta_2$ auf 1 Mol. Diacetylglycol angewandt werden, weil sonst tiefer gehende Zersetzung eintritt. Zweckmässig ist es zuerst nur mit der halben Menge Kali zu destilliren und das Destillat dann mit neuem Kali vollständig zu zersetzen. — Die Zersetzung mit Barytlösung ist vortheilhafter. Man kocht Diacetylglycol (direct den zwischen 140° — 200° destillirenden Theil) oder auch das leichter darzustellende Monacetytglycol mit schwach überschüssiger Barytlösung, fällt den Barytüberschuss mit Kohlensäure, concentrirt die Lösung durch Abdampfen im Wasserbad, setzt das doppelte Volum Alkohol zu, filtrirt vom essigsauren Baryt ab, verdampft den Alkohol im Wasserbad und rectificirt den Rückstand.

Das Glycol ist eine farb- und geruchlose, etwas zähe Flüssigkeit, die sich mit Wasser und Alkohol mischt, in Aether aber wenig löslich ist. Siedep. 197°,5; Spec. Gew. 1,125. Es löst Kalihydrat, Chlorcalcium, Chlornatrium, Chlorzink, Quecksilberchlorid etc.; kohlensaures Kali ist etwas, schwefelsaures Kali kaum löslich.

Es ist leicht oxydirbar. Tropft man es auf Platinschwarz, so kommt dieses in's Glühen und es entsteht Kohlensäure. Mässigt man die Reaction, indem man das Glycol mit Wasser, und den Sauerstoff der Luft durch Zusatz von Kohlensäure verdünnt, so entsteht Glycolsäure. Verdünnte Salpetersäure erzeugt in der Kälte Glycolsäure, beim Erhitzen Oxalsäure (Wurtz). Schichtet man wässriges Glycol mit concentrirter Salpetersäure, so entsteht Glycolsäure, Glyoxylsäure und vielleicht Glyoxal (Debus). — Beim Erhitzen mit Kalihydrat auf 250° wird das Glycol unter Wasserstoffentwicklung zu Oxalsäure.

Erhitzt man Glycol mit Chlorzink, so entsteht Aldehyd und dessen polymere Modification der Acraldehyd (§. 839). Das Mononatrium- und das Dinatriumglycol sind undeutlich krystallinische und zerfliessliche Massen.

Die bei Einwirkung von Salzsäure (oder Jodwasserstoffsäure), Phosphorchlorid, fetten Säuren und den Chloriden dieser Säuren auf Glycol eintretenden Reactionen sind §. 964 besprochen.

966. Aethylenoxyd, Glycoläther: $\Theta_2H_4.\Theta$. Entsteht leicht, wenn Glycolchlorhydrat auf Kalihydrat einwirkt. Es siedet bei 13°,5, mischt sich mit Wasser und wird von Phosphorsuperchlorid rasch zersetzt. Das Aethylenoxyd ist isomer mit Aldehyd, aber es verbindet sich nicht mit sauren schwefligsauren Alkalien und gibt mit Ammoniak keine dem Aldehydammoniak entsprechende Verbindung, sondern wohlcharakterisirte Basen. Das Aethylenoxyd hat basische Eigenschaften; es verbindet sich nicht nur direct mit Säuren z. B. Salzsäure, Essigsäure etc. (vgl. §. 964), es fällt sogar Metalloxyde aus den Lösungen ihrer Salze. Es fällt Eisenoxyd, Thonerde, Kupferoxyd und Magnesia (als Hydrate); dagegen wird

es von Kali und von Kalk aus seiner Verbindung mit Salzsäure (Aethylenchlorhydrat) abgeschieden. Werden bei diesen Fällungen der Metalloxyde durch Aethylenoxyd Lösungen von Metallchloriden, z. B. Chlormagnesium angewandt, so entsteht Aethylenchlorhydrat. Man hat:

Aethylenoxyd. Aethylenchlorhydrat.

$$\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.\Theta + MgCl + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\\Theta\end{matrix} + \left.\begin{matrix}Mg\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Monacetylglycol. (Einfach essigsaures Glycol, basisch Essigsäure-Glycoläther: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Man erhält diese Verbindung am zweckmässigsten, indem man Aethylenbromid (1 Th.) mit essigsaurem Kali (1 Th.) und Alkohol (2 Th.) in einem mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Apparat längere Zeit im Wasserbad erhitzt, dann abdestillirt und rectificirt. Es siedet bei 182°, und ist mit Wasser und Alkohol mischbar.

Diacetylglycol. (Essigsäure-Glycoläther): $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Wird durch Einwirkung von Aethylenjodid oder Aethylenbromid auf essigsaures Silber erhalten.

Man mischt 5 Gr. Aethylenjodid mit 6 Gramm essigsaurem Silber und trägt das Gemisch rasch in einen Kolben ein. Sobald die von selbst eintretende Reaction beendet und der Kolben abgekühlt ist, trägt man eine neue Menge des Gemisches ein u. s. f.; und destillirt schliesslich im Oelbad (250° — 300°) ab. Oder man reibt Aethylenbromid mit essigsaurem Silber und etwas Eisessig zu einem Brei, erhitzt mehrere Tage im Wasserbad und destillirt. In beiden Fällen wird das Product rectificirt; was unter 140° übergeht, ist wesentlich Essigsäure; der zwischen 140° — 200° siedende Theil kann zur Darstellung des Glycols verwendet werden.

Das Diacetylglycol siedet bei 186° — 187°; es löst sich in 7 Th. Wasser bei 22°; spec. Gew. 1,128.

Aethylenchlorhydrat. Salzsaures Glycol, Glycolchlorhydrin: $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\\Theta\end{matrix} = \Theta_2H_4\Theta, HCl$ ist eine farblose bei 128° siedende mit Wasser mischbare Flüssigkeit.

Man erhitzt mit Salzsäure gesättigtes Glycol längere Zeit im Wasserbad, sättigt (wenn nöthig) mit neuer Salzsäure etc. und destillirt.

Bei Einwirkung von Natrium-amalgam geht das salzsaure Glycol durch umgekehrte Substitution in Aethyl-alkohol über (Lourenço) *).

*) Compt. rend. LII. 1045. Vgl. die §. 935 als Vermuthung ausgesprochene Ansicht.

Für die übrigen vom Glycol sich ableitenden Verbindungen genügen die folgenden Angaben.

Das **Monäthylglycol** löst Kalium unter Wasserstoffentwicklung und bildet eine feste Masse $= \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta$.

Das Diäthylglycol ist isomer mit Acetal (§. 847), es siedet bei 123°,5.

Polyäthylenalkohole (vgl. §. 962). Der **Diäthylenalkohol** siedet bei etwa 250°; der Essigsäure-Diäthylenäther bei 250°. Der **Triäthylenalkohol** siedet bei 285°—289°, sein Essigsäureäther bei etwa 290°. Beide Polyäthylenalkohole oxydiren sich leicht mit Platinmohr oder mit Salpetersäure; der Diäthylenalkohol liefert die mit der Aepfelsäure isomere Diglycolsäure, der Triäthylenalkohol gibt Diglycoläthylensäure (Wurtz). — Der Teträthylenalkohol siedet bei gewöhnlichem Luftdruck über 300°; im luftleeren Raum (bei 0,025 Mm. Druck) bei 230°. Bei demselben Druck siedet Pentäthylenalkohol bei 281°, Hexäthylenalkohol bei 325° (Lourenço).

Die Verbindungen des Glycols mit Säuren haben (annähernd) die folgenden Siedepunkte: Monobutyrylglycol: 220°, Dibutyrylglycol: 240°; Monovalerylglycol: 240°, Divalerylglycol: 255°; Acetylbutyrylglycol: 212°; Acetylvalerylglycol: 230°. — Das Distearylglycol krystallisirt in glänzenden Schüppchen, die bei 76° schmelzen.

Das Glycolacetylchlorid siedet bei 144° — 146°, das Glycolbutyrylchlorid bei etwa 190°.

967. **Aethylencyanid** *). Cyanäthylen): $\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta N\end{matrix}\right.$. Entsteht bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Cyankalium. Es ist eine halbfeste krystallinische Masse, deren völlige Reinigung bis jetzt nicht gelang. Es schmilzt unter 50° und kann nicht destillirt werden. Bei Einwirkung von alkoholischer Kalilösung zerfällt es und bildet unter Ammoniakentwicklung Bernsteinsäure (vgl. §. 937).

Schwefelverbindungen des Aethylens.

968. **Aethylensulfhydrat.** Glycolmercaptan: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}S_2$. Löwig und Weidmann erhielten diese Verbindung in alkoholischer Lösung, indem sie Aethylenchlorid mit einer alkoholischen Lösung von Schwefelwasserstoffkalium zusammenstellten und vom gebildeten Chlorkalium abdestillirten. Die Lösung riecht durchdringend, dem Mercaptan ähnlich und gibt mit essigsaurem Blei ein gelbes Salz: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ Pb_2\end{matrix}\right\}S_2$. Giesst man Aethylenbromid zu einer concentrirten alkohoholischen Lösung von Schwefelwasserstoff-

*) M. Simpson, 1860. Ann. Chim. Phys. [3] LXI. 224.

kalium, so scheidet sich unter Erwärmung viel Bromkalium aus und man kann durch Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung das Glycolmercaptan als farbloses Oel fällen; es zersetzt sich etwas bei der Destillation (Kekulé).

Aethylensulfid: $\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.S$ ist ein weisses, Aethylenbisulfid: $\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.S_2$ ein gelbes Pulver. Beide entstehen, wenn Aethylenchlorid (oder Bromid) auf alkoholische Lösungen von einfach oder von zweifach Schwefelkalium einwirken.

Aethylensulfocyanat, Schwefelcyanäthylen: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\(\Theta N)_2\end{matrix}\right\}S_2$, bildet weisse grosse Krystalle, die bei 90° schmelzen und bei 83° erstarren und kann bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden. Es ist löslich in Alkohol, Aether und in siedendem Wasser.

Man kocht Aethylen-chlorid oder -bromid mit alkoholischer Lösung von Sulfocyankalium, dampft den Alkohol ab, zieht die Salze mit kaltem Wasser aus und krystallisirt aus siedendem Wasser. Bei Oxydation mit Salpetersäure gibt es Disulfätholsäure (Buff).

Methylenderivate *).

Das Methylenglycol selbst hat bis jetzt nicht erhalten werden können. — Diacetylmethylglycol (Essigsäure-Methylglycoläther): $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta H_2}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ entsteht (neben Acrylsäure und Aethylmilchsäure), wenn Methylenjodid (§. 952) mit essigsaurem Silber und Essigsäure auf 100° erhitzt wird. Es ist eine farblose, stark riechende Flüssigkeit, die bei etwa 170° siedet und sich in Wasser nur wenig löst. Beim Erhitzen mit Kalihydrat oder Bleioxyd wird es unter Bildung von essigsaurem Salz zersetzt, aber es entsteht kein Methylglycol. — Erhitzt man Essigsäure-Methylglycol mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Wasser längere Zeit auf 100°, so tritt Zersetzung ein; es entsteht Essigsäure und Di-methylenoxyd: 969.

Essigs. Methylglycol. — Di-methylenoxyd. — Essigsäure.

$$2\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta H_2}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta H_2}\\\overset{\prime\prime}{\Theta H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 4\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Auch beim Erhitzen mit Silberoxyd oder besser mit oxalsaurem Silberoxyd wird Dimethylenoxyd erhalten:

Essigs. Methylglycol. — Oxalsaures Silber. — Di-methylenoxyd. — Essigsaures Silber.

$$2\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta H_2}\\(\Theta_2H_3\Theta)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 2\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2\Theta_2}\\Ag_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta H_2}\\\overset{\prime\prime}{\Theta H_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 + 4\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\Ag\end{matrix}\right\}\Theta + 2\Theta\Theta_2 + 2\Theta\Theta$$

*) Butlerow, Ann. Chem. Pharm. CVII. 110; CXI. 242; CXIV. 204; CXV. 322.

Das Di-methylenoxyd (Dioxymethylen): $C_2H_4O_2 = \left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C}H_2 \\ \overset{\prime\prime}{C}H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ (isomer mit Essigsäure) ist eine weisse krystallisirbare und sublimirbare Substanz, die bei 152° schmilzt, aber schon unter 100° sublimirt; es ist in Wasser, Alkohol und Aether selbst bei Siedhitze fast unlöslich. Es oxydirt sich leicht, bei Gegenwart von Platin schon durch den Sauerstoff der Luft, zu Kohlensäure und Wasser; bei Oxydation mit Bleihyperoxyd entsteht gleichzeitig Ameisensäure; es reducirt Quecksilber- und Silberoxyd. Mit Salzsäure gibt es eine wenig beständige Verbindung. Mit Ammoniakgas erzeugt es eine krystallisirbare Base (§. 984). Bei Einwirkung von Phosphorjodür auf Dimethylenoxyd entsteht Methylenjodid.

Methylensulfid *): CH_2S. Stellt man Schwefelkohlenstoff mit Zink und verdünnter Salzsäure zusammen, so entsteht, neben andern Producten, eine weisse krystallinische Substanz, die bei 150° in langen Nadeln sublimirt, in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether schwerlöslich ist, aber aus Benzol, Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in quadratischen Prismen krystallisirt werden kann.

Die Bildung des Methylensulfids ist leicht verständlich; man hat:

$$CS_2 + 2\,H_2 = CH_2S + H_2S$$

Es kann einerseits als Sulfid des zweiatomigen Methylens betrachtet werden, andererseits aber auch als Hydrür des Radicals: CS, dessen Sulfid der Schwefelkohlenstoff ist.

970. Propylenderivate **).

Durch Einwirkung von Propylenbromid auf essigsaures Silber erhält man das bei 186° siedende Diacetylpropylglycol. Aus diesem wird durch Zersetzung mit Kalihydrat oder besser mit Aetzbaryt Propylglycol: $\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{C_3H_6} \\ H_2 \end{matrix}\right\} O_2$ erhalten. Siedep. 188°—189°.

Das Propylglycol gibt bei langsamer Oxydation (mit Platin) Milchsäure; bei energischer Oxydation entsteht wesentlich Oxalsäure, Glycolsäure, Essigsäure und wie es scheint auch Malonsäure.

Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Propylglycol entsteht Propylenchlorid; bei Destillation mit Chlorzink Propylaldehyd (Wurtz).

Wird Propylglycol mit Salzsäure erhitzt, so entsteht bei 127° siedendes Propylenchlorhydrat, oder salzsaures Propylglycol; dieses liefert bei Destillation mit Kalilauge das bei 35° siedende Propylenoxyd: $\overset{\prime\prime}{C_3H_6}.O$. (Oser).

*) Girard, Ann. Chem. Pharm. C. 306.

**) Wurtz, ibid. C. 116; CV. 202; CX. 127. — Oser, Bulletin de la Soc. d. Ch. 235.

Butylenderivate *). 971.

Diacetylbutylglycol, wie die entsprechenden Aethylglycol- und Propylglycolverbindungen erhalten, siedet bei etwa 200°; es liefert bei Zersetzung mit Kali das bei 183°—184° siedende Butylglycol: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_4H_8}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Bei langsamer Oxydation des Butylglycols mittelst verdünnter Salpetersäure entsteht Butylactinsäure (Wurtz).

Amylenderivate **). 972.

Das Amylglycol: $\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_5H_{10}}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ (Siedep. 177°) wird, wie die andern Glycole durch Zersetzung des bei Einwirkung von Amylenbromid auf essigsaures Silber entstehenden essigsauren Amylglycols dargestellt. Es gibt bei Oxydation mit Salpetersäure Butylactinsäure: $\Theta_4H_8\Theta_3$.

Durch Einwirkung von Salzsäuregas auf Amylglycol (bei 100°) und Destillation wird salzsaures Amylglycol und durch Zersetzung dieses mit Kali das bei etwa 95° siedende Amylenoxyd: $\Theta_5H_{10}.\Theta$ erhalten (Bauer).

Zu den Verbindungen des zweiatomigen Radicals: Θ_5H_{10}, gehören auch zwei von Guthrie ***) durch Zersetzung des Amylendisulfochlorids erhaltene Körper.

Das Amylen verbindet sich nämlich, ähnlich wie das Aethylen (vgl. §. 933) direct mit den Chloriden des Schwefels. Man erhält aus:

Chlorsulfid.	Chlorbisulfid.
$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S_2$
Amylendichlorosulfid.	Amylendisulfochlorid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{10}Cl\\Cl\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{10}Cl\\\Theta_5H_{10}Cl\end{matrix}\right\}S_2$

Substanzen, die wie die entsprechenden Aethylenverbindungen als Chlorsubstitutionsproducte des Amylmercaptans und des Amylbisulfids angesehen werden können. Man hat:

Bichloramylsulfhydrat.	Chloramylbisulfid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_9Cl_2\\H\end{matrix}\right\}S$	$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_{10}Cl\\\Theta_5H_{10}Cl\end{matrix}\right\}S_2$

Lässt man Chlor auf (Amylendisulfochlorid) einwirken, so entsteht vierfach gechlortes Amylsulfid (oder Trichloramylendisulfochlorid):

Tetrachloramylsulfid.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_5H_7Cl_4\\\Theta_5H_7Cl_4\end{matrix}\right\}S$$

*) Wurtz, Ann. Chim. Phys. [3] LV. 452.

**) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. CVI. 24; CVII. 191. — Bauer, Bull. de la Soc. d. Ch. 148.

***) Ann. Chem. Pharm. CXIII. 266. u. CXVI. 244.

Bei andern Reactionen dagegen wird das Chlor des Amylendisulfochlorids (Chloramylbisulfids) eliminirt und es werden so Verbindungen des zweiatomigen Amylens: Θ_5H_{10} erzeugt. Erwärmt man nämlich Amylendisulfochlorid mit einer alkoholischen Lösung von Ammoniak oder von Kalihydrat, so entsteht (neben Chlorammonium oder Chlorkalium) das Disulfamylenoxydhydrat. Kocht man eine alkoholische Lösung von Amylendisulfochlorid mit Bleioxyd oder lässt man Natriumalkoholat auf Amylendisulfochlorid einwirken, so wird Disulfamylenoxyd gebildet.

Disulfamylenoxyd. Disulfamylenoxydhydrat.

$$\begin{matrix}\Theta_5H_{10}\\ \Theta_5H_{10}\end{matrix}\;\Theta . S_2 \qquad\qquad \begin{matrix}\Theta_5H_{10}\\ \Theta_5H_{10}\\ H_2\end{matrix}\;\begin{matrix}\Theta . S_2\\ \\ \Theta\end{matrix}$$

Die Bildung beider Substanzen ist leicht verständlich. Das Chlor des Amylendisulfochlorids wird entweder durch die äquivalente Menge Sauerstoff oder (wie dies bei einer grossen Anzahl analoger Reactionen der Fall ist) durch eine äquivalente Menge des Restes: $H\Theta$ ersetzt; dabei wird, aus den früher entwickelten Gründen das einatomige Radical: $\Theta_5H_{10}Cl$ zu dem zweiatomigen: Θ_5H_{10}. Das Disulfamylenoxyd kann demnach als Diamylenoxybisulfid betrachtet werden:

Typus. Diamylenoxybisulfid.

$$\begin{matrix}H_2S_2\\ H_2\Theta\end{matrix} \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\Theta_5H_{10}\\ \Theta_5H_{10}\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S_2\\ \Theta\end{matrix}$$

Das Disulfamylenoxydhydrat ist das Hydrat des Diamylenoxybisulfids:

Typus.

$$\begin{matrix}H_2S_2\\ 2\ H_2\Theta\end{matrix} \qquad\qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_5H_{10}}\\ \overset{''}{\Theta_5H_{10}}\\ H_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S_2\\ \Theta_2\end{matrix}$$

es steht zu dem (dem Diäthylenalkohol §. 966 analogen) Diamylenalkohol in ähnlicher Beziehung wie das Aethylbisulfid zum Aethyläther.

Verbindungen der Kohlenwasserstoffe: Θ_nH_{2n} mit den Elementen der Stickstoffgruppe.

973. Die zweiatomigen Radicale: Θ_nH_{2n} können wie die einatomigen Alkoholradicale den Wasserstoff des Ammoniaks ersetzen und so Substanzen von basischen Eigenschaften erzeugen. Man kennt vom Aethylen die drei den Aminbasen, Imidbasen und Nitrilbasen der einatomigen Alkoholradicale (vgl. §. 708) entsprechenden Verbindungen:

Aethylendiamin. Diäthylendiamin. Triäthylendiamin.

$$N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right. \qquad N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right. \qquad N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right.$$

Diese Substanzen leiten sich von dem Typus: $2\,NH_3$ her, in welchem 2, 4 oder 6 Atome Wasserstoff durch das zweiatomige Radical vertreten sind.

Der vom Typus noch vorhandene Wasserstoff kann stets, z. B. bei Einwirkung von Aethyljodid, noch durch einatomige Alkoholradicale vertreten werden. Dieselben oder analoge Verbindungen werden auch erhalten, wenn Ammoniak, in welchem schon Alkoholradicale enthalten sind, oder wenn entsprechende Phosphor- oder Arsenbasen (§§. 731, 743) auf Aethylenbromid einwirken.

Das Bromid der ersten Base entsteht leicht durch directe Aneinan- 974.
derlagerung von 2 Mol. NH_3 und 1 Mol. Aethylenbromid. Man kann es durch die der Formel des Salmiaks: NH_4Cl nachgebildete Formel ausdrücken:

$$\text{I.}\quad \left.\begin{matrix}NHHH\\NHHH\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br.\end{matrix}\right.$$

In manchen Fällen, namentlich wenn **Nitrilbasen** oder diesen entsprechende Phosphor- oder Arsenverbindungen angewandt werden, lagert sich nun statt zweier Molecüle nur **ein** Molecül der dem Ammoniaktypus zugehörigen Basen an das Aethylenbromid an. Man erhält Bromide, die durch die allgemeine Formel:

$$\text{II.}\quad NHHH\left\{\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\right.\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$

ausgedrückt werden können, in welcher der Stickstoff durch Phosphor oder Arsen ersetzt sein kann, während der Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt ist. Diese Bromide verbinden sich, bei geeigneten Bedingungen, mit Ammoniak oder mit dem Ammoniaktypus zugehörigen Basen und erzeugen so Verbindungen vom Typus des ersten Bromids (I.).

Diese beiden Bromide zeigen nun ein völlig verschiedenes Verhalten. Aus den Bromiden des ersten Typus (I.) werden die beiden Bromatome mit gleicher Leichtigkeit eliminirt. Die Bromide des zweiten Typus dagegen verlieren das eine Bromatom leichter wie das andere. Die Bromide des ersten Typus liefern z. B. direct bromfreie Basen; die Bromide des zweiten Typus liefern zunächst bromhaltige Basen. Man hat typisch:

$$\text{I. a.}\quad \left.\begin{matrix}NHHH\\NHHH\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \ \end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}\ \\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\qquad\text{oder}\qquad \left.\begin{matrix}N_2H_2H_2H_2(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4})\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

$$\text{II. a.}\quad \begin{matrix}NHHH\\ \left\{\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\right.\end{matrix}\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \ \end{matrix}\right\}\Theta\\ \left\{Br\right.\end{matrix}\qquad\text{oder}\qquad \left.\begin{matrix}NHHH(\Theta_2\overset{\prime}{H_4}Br)\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Die ersteren Basen können vom Typus: $2\left.\begin{matrix}NH_4\\H\end{matrix}\right\}\Theta$ abgeleitet wer-

den; von den zweiten kann man annehmen, sie gehören dem Typus: $\left.\begin{matrix} NH_4 \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$ an, in welchem 1 At. H durch das einatomige Radical: Θ_2H_4Br (Bromäthyl) ersetzt ist (vgl. §. 982).

Durch Einwirkung von Silberoxyd kann aus den bromhaltigen Basen II. a. das Brom eliminirt werden und man erhält so Basen, die durch die typische Formel:

$$\text{II. b.} \quad \left.\begin{matrix} NHHH \\ \\ \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H\} \\ \Theta_2\overset{''}{H}_4 \\ H\} \end{matrix}\begin{matrix}\Theta \\ \\ \Theta\end{matrix} \qquad [\text{oder} \quad \left.\begin{matrix} NHHH(\Theta_2H_5\Theta) \\ H \end{matrix}\right\}\Theta] \text{ *)}$$

ausgedrückt werden. Bei Annahme dieser Formel zeigen die Basen II. b. eine gewisse Analogie mit den Basen I. a. Im chemischen Verhalten beider findet indess eine bemerkenswerthe Verschiedenheit statt. Während die Basen I. a. 2 Mol. Salzsäure neutralisiren und so ein Chlorid erzeugen, welches 2 At. Chlor enthält, sättigen die Basen II. b. nur 1 Mol. Salzsäure und bilden ein Chlorid, in welchem nur 1 At. Chlor enthalten ist. Man hat aus:

$$\text{I. a.} \quad \left.\begin{matrix} NHHH \\ NHHH \end{matrix}\right\} \Theta_2\overset{''}{H}_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix}\right. \qquad \text{oder} \quad N_2H_2H_2H_2(\Theta_2\overset{''}{H}_4).Cl_2$$

$$\text{II. b.} \quad \left.\begin{matrix} NHHH \\ \\ \end{matrix}\right\} \Theta_2\overset{''}{H}_4 \left\{\begin{matrix} Cl \\ \\ \end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ H\}\Theta \end{matrix} \qquad [\text{oder} \quad NHHH(\Theta_2H_5\Theta).Cl]$$

Die Platinsalze (und ebenso die Goldsalze) sind stets den Chloriden entsprechend zusammengesetzt. Man hat aus:

$$\text{I. a.} \quad \left.\begin{matrix} NHHH \\ NHHH \end{matrix}\right\} \Theta_2\overset{''}{H}_4 \left\{\begin{matrix} Cl,\ PtCl_2 \\ Cl,\ PtCl_2 \end{matrix}\right. \qquad [\text{oder} \quad N_2H_2H_2H_2(\Theta_2\overset{''}{H}_4)Cl,\ 2\,PtCl_2]$$

$$\text{II. a.} \quad \left.\begin{matrix} NHHH \\ \\ \end{matrix}\right\} \Theta_2\overset{''}{H}_4 \left\{\begin{matrix} Cl,\ PtCl_2 \\ Br \end{matrix}\right. \qquad [\text{oder} \quad NHHH(\Theta_2H_4Br)Cl,\ PtCl_2]$$

$$\text{II. b.} \quad \left.\begin{matrix} NHHH \\ \\ \end{matrix}\right\} \Theta_2\overset{''}{H}_4 \left\{\begin{matrix} Cl.PtCl_2 \\ \\ \end{matrix}\right. \begin{matrix} \\ H\}\Theta \end{matrix} \qquad [\text{oder} \quad NHHH(\Theta_2H_5\Theta)Cl,\ PtCl_2]$$

975. Man sieht leicht, dass diese Verschiedenheit des Verhaltens bedingt ist durch die Anzahl der Ammoniakmolecüle, die in die Basen eingetreten sind. Diejenigen Basen, bei deren Bildung 2 Molecüle Ammoniak verwendet wurden, sind zweiatomig und zweisäurig; die andern dagegen, bei deren Bildung nur ein Molecül Ammoniak eintrat, sind einatomig und einsäurig.

*) Diese von Hofmann u. A. gebrauchte Formel nimmt an, das Radical: $\Theta_2H_5\Theta$, Oxyäthyl (Aethylhyperoxyd) ersetze 1 At. H des Ammoniums.

In den Basen II. b. besitzen 1 Atom H und 1 At. Θ dieselbe Natur wie die entsprechenden Elemente in dem der Base correspondirenden Alkohol. In dem Bromid II. und in der Base II. a. hat das eine Atom Brom noch dieselbe Natur beibehalten wie die, welche es im Aethylenbromid besass. Dieses eine Bromatom löst sich denn auch in der That bei manchen Reactionen so los, wie es ein Atom Brom des Aethylenbromids thut (als BrH) und es entsteht so ein neues Bromid und eine neue Base:

$$\text{II. c.}\quad NHHH(\Theta_2H_3).Br$$

$$\left.\begin{matrix} NHHH(\Theta_2H_3) \\ H \end{matrix}\right\}\Theta$$

in welchen die Gruppe Θ_2H_3 (Vinyl) als einatomiges Radical angenommen werden kann. Auch in diesem Bromid ändert das Brom durch Anlagerung des Ammoniaks seine chemische Natur in der Weise um, dass es jetzt leicht durch doppelten Austausch entzogen werden kann, während das Brom des aus dem freien Aethylenbromid entstehenden Bromäthylens von gewöhnlichen Reagentien nur schwer angegriffen wird.

Die Mannigfaltigkeit der zu besprechenden Verbindungen wird dadurch noch erhöht, dass zahlreiche Substanzen vom Typus I. und I. a. existiren, in welchen zwei verschiedene Ammoniakbasen enthalten sind. So zwar, dass statt des Wasserstoffs verschiedene Alkoholradicale in der Verbindung enthalten sind; oder auch so, dass statt zweier Atome Stickstoff, Phosphor oder Arsen, verschiedene Elemente der Stickstoffgruppe in die Verbindung eingetreten sind, z. B. Stickstoff neben Phosphor oder neben Arsen, oder auch Phosphor neben Arsen. 976.

Man kennt ferner zwei, durch directe Vereinigung von Aethylenoxyd mit Ammoniak entstehende Verbindungen, welche von gemischten Typen: $NH_3 + nH_2\Theta$ abgeleitet werden können (§. 983).

Historische Notizen. Stickstoffhaltige Basen des Aethylens wurden 1853 von Cloëz *) und später von Natanson **) dargestellt. In neuerer Zeit hat Hofmann ***) ausführliche Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt, durch welche die früher bekannten Basen richtig interpretirt und eine grosse Zahl neuer Verbindungen entdeckt wurden. Die phosphor- und arsenhaltigen Aethylenbasen, so wie einige aus Methylenjodid und Methylenchlorid sich ableitende Sub- 977.

*) Jahresber. 1853, 468; 1858, 344; 1859, 383.

**) ibid. 1854, 485 und Ann. Chem. Pharm. XCII. 48.

***) ibid. 1858, 331, 338, 343; 1859, 372, 384 und ferner verschiedene Mittheilungen in: Compt. rend.; Proceedings of the royal society; Quaterly journal of the chem. Soc.

stanzen sind ebenfalls von **Hofmann** in neuester Zeit untersucht worden. Ein grosser Theil dieser Untersuchungen ist bis jetzt nur durch vorläufige Mittheilungen bekannt.

Die aus dem Aethylenoxyd entstehenden Basen sind von **Wurtz** *) entdeckt.

Stickstoffbasen des Aethylens.

Ammoniakbasen und Ammoniumbasen.

978. Bei Einwirkung von Aethylenchlorid oder besser von Aethylenbromid auf alkoholische Ammoniaklösung entstehen schon bei gewöhnlicher Temperatur (bei Anwendung wässriger Ammoniaklösung erst bei längerem Erhitzen) krystallisirende Bromverbindungen der drei einfachsten Aminbasen des zweiatomigen Aethylens. Nämlich:

Aethylendiammonium-bromid.	Diäthylendiammonium-bromid.	Triäthylendiammonium-bromid.
$\left.\begin{matrix}NHHH\\NHHH\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}NHH\\NHH\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}.\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}NH\\NH\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}.\overset{''}{\Theta_2H_4}.\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$

Die Bildung dieser Bromide erklärt sich aus den folgenden Gleichungen:

Aethylenbromid. Bromammonium.

$$\Theta_2H_4Br_2 + 2\,NH_3 = N_2H_6(\overset{''}{\Theta_2H_4})Br_2$$ Aethylendiammoniumbromid.

$$2\,\Theta_2H_4Br_2 + 4\,NH_3 = 2\,NH_4Br + N_2H_4(\overset{''}{\Theta_2H_4})_2Br_2$$ Diäthylendiammoniumbromid.

$$3\,\Theta_2H_4Br_2 + 6\,NH_3 = 4\,NH_4Br + N_2H_2(\overset{''}{\Theta_2H_4})_3Br_2$$ Triäthylendiammoniumbromid.

Die beiden letzten Gleichungen zeigen, dass bei Bildung der äthylenreicheren Basen gleichzeitig Bromammonium entstehen muss.

Destillirt man diese Bromide mit Aetzkali, so werden **flüchtige Aminbasen** erhalten. Nämlich:

Aethylendiamin.	Diäthylendiamin.	Triäthylendiamin.
$N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right.$	$N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right.$

Die Dampfdichten des Aethylendiamins und des Diäthylendiamins entsprechen den mitgetheilten Molecularformeln. Für das Aethylendiamin hatte man anfangs die Dampfdichte zu niedrig gefunden und desshalb die Base, in annähernder Uebereinstim-

*) Ann. Chem. Pharm. CXIV. 51.

mung mit den Analysen, durch die Formel: C_2H_4NO ausgedrückt. Hofmann zeigte dann, dass die untersuchte Substanz ein Hydrat des Aethylendiamins war: $N_2H_4(\overset{''}{\Theta_2H_4}) + H_2\Theta$; dass dieses beim Erhitzen zerfällt zu Wasser und Aethylendiamin und dass mithin der Dampf dieses Hydrats ein Gemenge der Dämpfe seiner Spaltungsproducte ist (vgl. §. 402).

Die Zersetzungen dieser Aethylenbasen sind noch wenig untersucht. Interessant ist, dass bei Einwirkung von salpetriger Säure auf Aethylendiamen neben anderen Producten auch Aethylenoxyd (§. 966) entsteht:

$$N_2(\overset{''}{\Theta_2H_4})H_4 + N_2\Theta_3 = \overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta + 2N_2 + 2H_2\Theta$$

Lässt man auf diese drei Basen von Neuem Aethylenbromid einwirken, so werden die Bromide der an Aethylen reicheren Basen gebildet. Als Endproduct entsteht eine dem Teträthylammoniumbromid (§. 723) sehr ähnliche Substanz, die wahrscheinlich das Teträthylendiammoniumbromid: $N_2(\overset{''}{\Theta_2H_4})_4Br_2$ ist.

Der Wasserstoff dieser Diamine ist durch die Radicale der einatomigen Alkohole (Methyl, Aethyl) ersetzbar. Lässt man auf Aethylendiamin abwechselnd Aethyljodid und Silberoxyd einwirken, so entstehen zwei flüchtige Basen und eine dritte nicht flüchtige, deren Jodide die folgenden Formeln haben: 979.

Aethylendiammoniumjodid	N_2H_6	$(\overset{''}{\Theta_2H_4})J_2$
Diäthyl-äthylendiammoniumjodid	$N_2H_4(\overset{'}{\Theta_2H_5})_2(\overset{''}{\Theta_2H_4})J_2$	
Teträthyl-äthylendiammoniumjodid	$N_2H_2(\overset{'}{\Theta_2H_5})_4(\overset{''}{\Theta_2H_4})J_2$	
Hexäthyl-äthylendiammoniumjodid	N_2	$(\overset{'}{\Theta_2H_5})_6(\overset{''}{\Theta_2H_4})J_2$

Die aus dem letzteren Jodid mit Silberoxyd in Freiheit gesetzte Base verhält sich genau wie das Teträthylammonium(hydrat) (§. 723); sie ist nicht flüchtig und nimmt kein Aethyl mehr auf.

In entsprechender Weise erhält man aus Diäthylendiamin und Aethyljodid die folgenden Jodide:

Diäthylendiammoniumjodid	N_2H_4	$(\overset{''}{\Theta_2H_4})_2J_2$
Diäthyl-diäthylendiammoniumjodid	$N_2H_2(\overset{'}{\Theta_2H_5})_2(\overset{''}{\Theta_2H_4})_2J_2$	
Teträthyl-diäthylendiammoniumjodid	N_2	$(\overset{'}{\Theta_2H_5})_4(\overset{''}{\Theta_2H_4})_2J_2$

von welchen das letztere bei Einwirkung von Silberoxyd eine nicht flüchtige Ammoniumbase liefert, die kein Aethyl mehr aufzunehmen im Stande ist; während aus dem vorhergehenden Jodid eine flüchtige Aminbase entsteht, die bei neuer Behandlung mit Aethyljodid das Teträthyldiäthylendiammoniumjodid liefert.

Methyljodid verhält sich gegen die Aethylenbasen genau wie gegen Ammoniak. Es entsteht schon bei der ersten Einwirkung eine beträchtliche Menge des Jodids der vollständig methylirten Base. Man erhält so:

aus Aethylendiamin das:

Hexmethyl-äthylendiammoniumjodid $N_2(\overset{\prime}{\Theta H_3})_6(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4})J_2$

aus Diäthylendiamin das:

Tetramethyl-diäthylendiammoniumjodid $N_2(\overset{\prime}{\Theta H_3})_4(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4})_2J_2$

Alle Basen, die durch Silberoxyd aus denjenigen Jodiden, in welchen aller Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist, in Freiheit gesetzt werden, sind in Wasser löslich und sehr ätzend (Diammoniumbasen). Ihre Platinsalze sind meist in Wasser schwer löslich und schön krystallisirbar.

980. Aus den Aminbasen der einatomigen Alkoholradicale werden durch Einwirkung von Aethylenbromid ebenfalls äthyl- und methylhaltige Aethylenbasen erhalten.

Auf Aethylamin wirkt z. B. Aethylenbromid schon in der Kälte ein. Es entstehen verschiedene Bromide, namentlich die folgenden:

Diäthyl-äthylendiammoniumbromid $N_2H_4(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_2(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4})\,Br_2$

Diäthyl-diäthylendiammoniumbromid $N_2H_2(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_2(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4})_2Br_2$

Aus ersterem wird durch Destillation mit wasserfreiem Baryt eine ölige, stark ammoniakalisch riechende, krystallinisch erstarrende Flüssigkeit erhalten; die man als Diäthyläthylendiammoniumoxyd oder auch als Hydrat des Diäthyläthylendiamins betrachten kann:

Diäthyl-äthylendiammonium-oxyd.	Hydrat des Diäthyl-äthylen-diamins.
$N_2H_4(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_2(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4})\,.\,\Theta$	$N_2H_2(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_2(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}) + H_2\Theta$

Diese Verbindung zeigt wie das oben erwähnte Hydrat des Aethylendiamins anomale Dampfdichte.

Das zweite Bromid kann auch durch Einwirkung von Aethylenbromid auf die zuletzt erwähnte Base erhalten werden; es liefert eine flüchtige, bei 185⁰ siedende Base.

981. Ein völlig abweichendes Verhalten zeigen die Nitrilbasen der einatomigen Alkoholradicale bei Einwirkung von Aethylenbromid. Während bei Einwirkung von Ammoniak (oder von Aminbasen) zwei Molecüle Ammoniak sich mit einem Molecül Aethylenbromid vereinigen:

$$2\,NH_3 + \Theta_2H_4Br_2 = \begin{matrix}NHHH\\NHHH\end{matrix}\Big\}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}\Big\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}$$

und so das Bromid eines Diammoniums erzeugen; tritt bei Einwirkung

einer Nitrilbase nur ein Molecül der vom Ammoniak sich ableitenden Base mit einem Molecül Aethylenbromid zusammen. Man erhält z. B. aus Trimethylamin und Triäthylamin die folgenden Verbindungen:

$$\text{Trimethylamin}\quad N(\Theta H_3)_3 + \Theta_2H_4Br = \left.\begin{matrix}N(\Theta H_3)(\Theta H_3)(\Theta H_3)\\ \end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$

$$\text{Triäthylamin}\quad N(\Theta_2H_5)_3 + \Theta_2H_4Br_2 = \left.\begin{matrix}N(\Theta_2H_5)(\Theta_2H_5)(\Theta_2H_5)\\ \end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$

Den so erhaltenen Bromiden wird durch Einwirkung der meisten Reagentien nur die Hälfte des Broms entzogen. Sie verhalten sich wie einatomige Bromide bromhaltiger Basen:

Trimethyl-bromäthylammoniumbromid	$N(\Theta H_3)_3(\Theta_2H_4Br).Br$
Triäthyl-bromäthylammoniumbromid	$N(\Theta_2H_5)_3(\Theta_2H_4Br).Br$

Versucht man durch Einwirkung von Ammoniak (oder von Aminbasen) auf diese Bromide, zweiatomige Bromide darzustellen (entsprechend dem Teträthyläthylendiammoniumbromid etc.), so wird Bromwasserstoffsäure eliminirt und man erhält:

Trimethyl-vinylammoniumbromid	$N(\Theta H_3)_3(\overset{'}{\Theta_2H_3}).Br$
Triäthyl-vinylammoniumbromid	$N(\Theta_2H_5)_3(\overset{'}{\Theta_2H_3}).Br$

Dieses eigenthümliche Verhalten der erwähnten Bromide findet seine Erklärung in den folgenden Betrachtungen. Das Aethylenbromid zeigt, wie die meisten Bromide der nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehenden Radicale, verhältnissmässig schwer doppelte Zersetzung; das in ihm enthaltene Brom ist den gewöhnlichen Reagentien nur schwer zugänglich. Lagern sich zwei Molecüle Ammoniak an Aethylenbromid an, so verändern beide Bromatome ihren chemischen Charakter in der Weise, dass sie wie das Brom des Bromammoniums leicht durch doppelten Austausch entzogen werden. Tritt dagegen nur ein Molecül Ammoniak (oder einer vom Ammoniak sich ableitenden Nitrilbase) mit Aethylenbromid zusammen, so verändert nur ein Bromatom seine chemische Natur und die Verbindung verhält sich wie das Monobromid des mit diesem Bromatom verbundenen bromhaltigen Restes. 982.

Andererseits weiss man, dass das Aethylenbromid bei Einwirkung vieler Reagentien (z. B. alkoholischer Kalilösung) zerfällt in Bromäthylen (Θ_2H_3Br) und Bromwasserstoff. In den durch Anlagerung vom 1 Mol. Ammoniak an Aethylenbromid entstehenden Verbindungen hat das eine Bromatom diesen Charakter beibehalten; es löst sich bei Einwirkung von Ammoniak etc. als Bromwasserstoff ab und es entstehen so die den Rest: Θ_2H_3 (Vinyl) enthaltenden Verbindungen.

Ein ähnliches Verhalten zeigen in noch ausgeprägterer Weise die Phosphorbasen des Aethylens §. 985.

Hydoramine.

Das Aethylenoxyd (§. 966) verbindet sich direct mit Ammoniak 983.
(Wurtz). Stellt man Aethylenoxyd mit einer concentrirten wässrigen Lö-

sung von Ammoniak zusammen, so findet nach wenig Minuten eine heftige Einwirkung statt, bei welcher zwei sauerstoffhaltige Aethylenbasen gebildet werden:

Aethylenoxyd.

$$2\ \Theta_2H_4\Theta + NH_3 = \Theta_4H_{11}N\Theta_2 \quad \text{Diäthylen-dihydoramin.}$$

$$3\ \Theta_2H_4\Theta + NH_3 = \Theta_6H_{15}N\Theta_3 \quad \text{Triäthylen-trihydoramin.}$$

Man verjagt das überschüssige Ammoniak im Wasserbad, neutralisirt die verdünnte Lösung mit Salzsäure und trennt die gebildeten Chloride durch Krystallisation. Das Chlorid der ersten Base ist unkrystallisirbar und bleibt in der Mutterlauge; das Chlorid des Triäthylen-trihydoramins dagegen krystallisirt leicht in schönen Rhomboëdern, die in Wasser sehr löslich in Alkohol fast unlöslich sind:

$$\text{Triäthylen-trihydorammoniumchlorid} = N\Theta_6H_{15}\Theta_3.HCl.$$

Das Platinsalz des Triäthylen-trihydoramins krystallisirt in kleinen orangegelben Schuppen; das Diäthylen-dihydoramin-platinchlorid wird bei freiwilligem Verdunsten in grossen wohlausgebildeten Krystallen von orangerother Farbe erhalten.

$$\text{Diäthylen-dihydoraminplatinchlorid: } N\Theta_4H_{11}\Theta_2,\ HCl,\ PtCl_2$$

$$\text{Triäthylen-trihydoraminplatinchlorid: } N\Theta_6H_{15}\Theta_3,\ HCl,\ PtCl_2$$

Die freien Basen sind syrupartige Flüssigkeiten von stark alkalischer Reaction. Man kann sie durch die typischen Formeln darstellen:

Typus.

$$\begin{array}{l} NH_3 \\ 2\ H_2\Theta \end{array} \qquad \left.\begin{array}{r} H_3N \\ 2\,(\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta) \end{array}\right\} \qquad \begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{r} \overset{''}{\Theta_2H_4} \end{array}\right\} \Theta \\ \left.\begin{array}{r} \overset{''}{\Theta_2H_4} \\ H \end{array}\right\} \Theta \end{array} \quad \text{Diäthylen-dihydoramin.}$$

$$\begin{array}{l} NH_3 \\ 3\ H_2\Theta \end{array} \qquad \left.\begin{array}{r} H_3N \\ 3\,(\overset{''}{\Theta_2H_4}.\Theta) \end{array}\right\} \qquad \begin{array}{l} \left.\begin{array}{r} H \\ H \end{array}\right\} N \\ \left.\begin{array}{r} \overset{''}{\Theta_2H_4} \end{array}\right\} \Theta \\ \left.\begin{array}{r} \overset{''}{\Theta_2H_4} \end{array}\right\} \Theta \\ \left.\begin{array}{r} \overset{''}{\Theta_2H_4} \\ H \end{array}\right\} \Theta \end{array} \quad \text{Triäthylen-trihydoramin.}$$

Sie entsprechen den Aminsäuren der zweibasischen Säuren. Ihre Bildung kann als Vereinigung mehrerer Molecüle durch Umlagerung der zweiatomigen Radicale aufgefasst werden (§. 226).

Stickstoffbasen des Methylens.

984. Methylenhaltige Stickstoffbasen sind bis jetzt noch wenig untersucht. Durch Einwirkung von Methylenjodid (§. 952) auf Trimethylamin erhält man eine in Nadeln krystallisirende Jodverbindung:

Trimethylamin. Methylenjodid.

$$N(\Theta H_3)_3 \quad + \quad \overset{''}{\Theta H_2}.J_2 \quad = \quad \left.N(\Theta H_3)_3\right\}\overset{''}{\Theta H_2}\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right.$$

Aus dieser wird durch Silberoxyd die Hälfte des Jods eliminirt; es entsteht eine jodhaltige Base:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'}{N(\Theta H_3)_3(\Theta H_2 J)}\\H\end{matrix}\right\}\Theta \quad = \quad \left.N(\Theta H_3)_3\right\}\overset{''}{\Theta H_2}\left\{\begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\J\end{matrix}\right.$$

Diese verliert bei längerem Kochen mit Silberoxyd von neuem Jod und bildet die Base:

$$\left.\begin{matrix}\overset{'}{N(\Theta H_3)_3(\overset{''}{\Theta H_2})}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad = \quad \left.\overset{'}{N(\Theta H_3)_3}\right\}\overset{''}{\Theta H_2}\left\{\begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\\left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right.$$

Beide Basen geben krystallisirbare Platinsalze.

Phosphorbasen des Aethylens.

985. Triäthylphosphin (§. 754) wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Aethylenbromid ein, bei gelindem Erwärmen erstarrt das Gemisch unter lebhafter Reaction zu einer blendend weissen krystallinischen Masse, die zwei verschiedene Bromide enthält:

Triäthylphosphin. Aethylenbromid.

$$\overset{'}{P(\Theta_2H_5)_3} \quad + \quad \overset{''}{\Theta_2H_4}.Br_2 \quad = \quad \left.P(\Theta_2H_5)_3\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$ Triäthyl-äthylenphosphoniumbromid.

$$2\ \overset{'}{P(\Theta_2H_5)_3} \quad + \quad \overset{''}{\Theta_2H_4}.Br_2 \quad = \quad \left.\begin{matrix}\overset{'}{P(\Theta_2H_5)_3}\\P(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$ Hexäthyl-äthylendiphosphoniumbromid.

Bei Ueberschuss von Aethylenbromid entsteht die erstere Verbindung in überwiegender Menge; ist überschüssiges Triäthylphosphin vorhanden, so wird wesentlich das letztere Bromid erzeugt.

Das erste Bromid verhält sich bei vielen Reactionen wie ein einatomiges Bromid, d. h. es verliert, ähnlich wie das Triäthylbromäthylammoniumbromid (§. 981), nur die Hälfte seines Broms. Das zweite Bromid zeigt ähnlich den §. 980 besprochenen Aethylendiammoniumbromiden das Verhalten eines Dibromids eines zweiatomigen Phosphoniums; es ist Hexäthyläthylendiphosphoniumbromid.

986. Das **einatomige Bromid** kann aus Alkohol in grossen farblosen Octaëdern erhalten werden.

Durch Einwirkung von Silbersalzen verliert es nur die Hälfte des Broms. Man erhält z. B. bei Digestion mit Chlorsilber (oder auch bei Digestion mit salpetersaurem Silberoxyd und Ausfällen des überschüssig zugesetzten Silbersalzes durch Salzsäure) das **Chlorid**:

Triäthyl-bromäthylphosphoniumchlorid. $$P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3(\overset{\prime}{\Theta_2H_4}Br).Cl = \left.\begin{matrix}P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Cl\\Br\end{matrix}\right.$$

aus welchem durch Platinchlorid das schwerlösliche aus Wasser in langen Prismen krystallisirende Doppelsalz gefällt wird:

Triäthyl-bromäthylphosphoniumplatinchlorid. $$P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3(\overset{\prime}{\Theta_2H_4}Br)Cl, PtCl_2 = \left.\begin{matrix}P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Cl,\ PtCl_2\\Br\end{matrix}\right.$$

Bei Einwirkung von Silberoxyd verliert das einatomige Bromid beide Bromatome. Wird eine verdünnte wässrige Lösung angewandt, so entsteht die stark alkalisch reagirende Base:

Triäthyl-äthylenphosphoniumhydrat. $$\left.\begin{matrix}P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3(\Theta_2H_5\Theta)\\H\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right.$$

Sie zeigt mit dem Bromid aus dem sie entstanden darin Analogie, dass nur die Hälfte der mit dem Triäthylphosphin und Aethylen verbundenen Elemente leicht entzogen werden. Man erhält z. B. durch Zusatz von Salzsäure ein Chlorid:

$$P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3(\Theta_2H_5\Theta).Cl = \left.\begin{matrix}P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Cl\\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right.$$

und aus diesem ein in grossen dunkelrothen Octaëdern krystallisirendes Platinsalz. — Wird eine concentrirte Lösung des einatomigen Bromids mit Silberoxyd behandelt, so entsteht eine der eben besprochenen Base entsprechend zusammengesetzte Substanz, die nur die Elemente von 1 Mol. Wasser weniger enthält.

Triäthyläthylenphosphoniumoxyd $$= \left.\begin{matrix}P(\overset{\prime}{\Theta_2H_5})_3\end{matrix}\right\}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}.\Theta$$

Diese letztere Verbindung hat einige Analogie mit den von Wurtz dargestellten Aethylenbasen (§. 983). Man hat:

Triäthyl-äthylen-hydorphosphin.	Diäthylen-dihydoramin.	Triäthylen-trihydoramin.
$\left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_3\\ \Theta_2H_4.\Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}NH_3\\ 2\ \Theta_2H_4.\Theta\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}NH_3\\ 3\ \Theta_2H_4.\Theta\end{matrix}\right\}$

Bringt man das einatomige Bromid mit Zink und Schwefelsäure (Wasserstoff im status nascendi) zusammen, so entsteht Teträthylphosphoniumbromid:

Triäthyl-bromäthylen-phosphoniumbromid.				Teträthylphosphonium-bromid.		
$P(\Theta_2\overset{\prime}{H}_5)_3(\Theta_2H_4Br).Br$	+	H_2	=	$P(\Theta_2\overset{\prime}{H}_5)_3(\Theta_2H_5)Br$	+	HBr.

Erhitzt man das einatomige Bromid, so zerfällt es unter Bildung von Triäthylvinylphosphoniumbromid. Man hat:

Triäthyl-bromäthylen-phosphoniumbromid.		Triäthylvinylphosphonium-bromid.		
$\left.P(\Theta_2\overset{\prime}{H}_5)_3\right\} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4 \left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$	=	$P(\Theta_2H_5)_3(\Theta_2\overset{\prime}{H}_3).Br$	+	HBr

Dieselbe Zersetzung findet schon bei Einwirkung von Aethylenbromid auf Triäthylphosphin statt, man erhält daher bei der Darstellung der beiden Triäthyläthylenphosphoniumbromide gleichzeitig Triäthylenvinylphosphoniumbromid und Triäthylphosphoniumbromid.

Das einatomige Bromid verbindet sich mit Ammoniak oder mit vom Ammoniak sich ableitenden Basen zu Substanzen vom Typus des zweiatomigen Bromids. Mit Triäthylphosphin erzeugt es dieses zweiatomige Bromid selbst. Wird statt des Triäthylphosphins Ammoniak oder eine dem Typus Ammoniak zugehörige Stickstoff- oder Arsenbase der einatomigen Alkoholradicale angewandt, so entstehen zweiatomige Bromide, die gleichzeitig zwei verschiedene Elemente der Stickstoffgruppe enthalten (§. 990).

Das zweiatomige Bromid, Hexäthyläthylendiphosphoniumbromid, wird am zweckmässigsten durch Einwirkung von überschüssigem Triäthylphosphin auf das einatomige Bromid dargestellt. Es verliert bei Einwirkung von Silbersalzen seinen ganzen Bromgehalt und gibt so eine Reihe wohlcharakterisirter zweiatomiger Verbindungen. Durch Silberoxyd entsteht die sehr beständige äusserst kaustische Base: 987.

Hexäthyl-äthylendiphosphoniumhydrat.

$$\left.\begin{matrix}P_2(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4)(\Theta_2\overset{\prime}{H}_5)_6\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}P(\Theta_2\overset{\prime}{H}_5)_3\\P(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4\left\{\begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\\left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right.$$

Mit Jodwasserstoffsäure gibt sie ein in langen Nadeln krystallisirendes Jodid. Das entsprechend zusammengesetzte Chlorid gibt ein in schönen Prismen krystallisirendes, in Wasser fast unlösliches Platinsalz:

$$P_2(\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4)(\Theta_2\overset{\prime}{H}_5)_6Cl_2, 2PtCl_2 = \left.\begin{matrix}P(\Theta_2\overset{\prime}{H}_5)_3\\P(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4\left\{\begin{matrix}Cl, PtCl_2\\Cl, PtCl_2\end{matrix}\right.$$

und ein entsprechend zusammengesetztes in Nadeln krystallisirendes Goldsalz.

Die Cyanverbindung dieses Diphosphoniums entsteht neben Triäthylphosphinsulfid, wenn Aethylensulfocyanid (§. 968) auf Triäthylphosphin einwirkt:

Aethylensulfocyanid.	Triäthylphosphin.	Triäthylphosphinsulfid.	Hexäthyl-äthylen-diphosphoniumcyanid.

$$\left.\begin{matrix}(\Theta N)_2\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{matrix}\right\}S_2 + 4P(\Theta_2H_5)_3 = 2P(\Theta_2H_5)_3S + \left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_3\\ P(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta N\end{matrix}\right.$$

Durch Hitze wird die freie Base zersetzt unter Bildung von Triäthylphosphinoxyd und von Tetrāthylphosphoniumhydrat.

Hexäthyl-äthylen-diphosphoniumhydrat.	Tetrāthylphosphoniumhydrat.	Triäthylphosphinoxyd.

$$\left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_3\\ P(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right. = \left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_4\\ H\end{matrix}\right\}\Theta + P(\Theta_2H_5)_3\Theta$$

Lässt man statt Triäthylphosphin das Trimethylphosphin auf das einatomige Bromid einwirken, so wird ein gleichzeitig Methyl und Aethyl enthaltendes Bromid erhalten, das:

Trimethyltriäthyl-äthylendiphosphoniumbromid $\left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_3\\ P(\Theta H_3)_3\end{matrix}\right\}\overset{''}{\Theta_2H_4}\left\{\begin{matrix}Br\\ Br\end{matrix}\right.$

aus welchem durch Silberoxyd die entsprechende Base in Freiheit gesetzt wird.

Phosphorbasen des Methylens.

988. Phosphorhaltige Methylenbasen sind noch verhältnissmässig wenig untersucht. Nach einer vorläufigen Mittheilung von Hofmann wirkt das durch Einwirkung von Chlor auf Methylchlorid dargestellte Monochlormethylchlorid (§. 638) auf Triäthylphosphin energisch ein; man erhält zunächst ein schön krystallisirendes einatomiges Chlorid:

Triäthylphosphin.	Chlormethylchlorid.	Triäthylchlormethylphosphoniumchlorid.

$$P(\Theta_2H_5)_3 + \Theta H_2Cl_2 = P(\Theta_2H_5)_3\}\overset{''}{\Theta H_2}\left\{\begin{matrix}Cl\\ Cl\end{matrix}\right. \quad [\text{oder: } P(\Theta_2H_5)_3(\Theta H_2Cl), Cl]$$

aus welchem ein in schönen Nadeln krystallisirendes Platinsalz erhalten wird:

$$P(\Theta_2H_5)_3\}\overset{''}{\Theta H_2}\left\{\begin{matrix}Cl,\ PtCl_2\\ Cl\end{matrix}\right. \quad \text{oder: } P(\Theta_2H_5)_3(\Theta H_2Cl),\ Cl.PtCl_2$$

Dieses einatomige Chlorid verbindet sich mit einem zweiten Molecül Triäthylphosphin:

$$P(\Theta_2H_5)_3 \;+\; \left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\} \overset{''}{\Theta}H_2 \begin{cases}Cl\\Cl\end{cases} \;=\; \left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_3\\P(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\} \overset{''}{\Theta}H_2 \begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

und erzeugt das zweiatomige Hexäthyl-methylendiphosphoniumchlorid, welches schon beim Eindampfen mit Wasser nach der folgenden Gleichung zerfällt:

			Methyltriäthylphosphoniumchlorid.		Triäthylphosphinoxyd.	
$\left.\begin{matrix}P(\Theta_2H_5)_3\\P(\Theta_2H_5)_3\end{matrix}\right\} \overset{''}{\Theta}H_2 \begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$	+ $H_2\Theta$	=	$P(\Theta_2H_5)_3(\Theta H_3)Cl$	+	$P(\Theta_2H_5)_3\Theta$	+ HCl.

Das aus Jodoform dargestellte Methylenjodid (§. 952) verhält sich gegen Triäthylphosphin genau wie das Chlormethylchlorid. Das Methylenbromid dagegen, durch Einwirkung von Brom auf Methylenjodid dargestellt, zeigt (nach Hofmann's Ankündigung) ein völlig verschiedenes Verhalten.

Arsenbasen des Aethylens.

Die Arsenbasen des Aethylens sind den Phosphorbasen völlig ana- 989.
log. Bei Einwirkung von Triäthylarsin auf Aethylenbromid erhält man gleichzeitig ein einatomiges und ein zweiatomiges Bromid:

Triäthyl-äthylen-arsoniumbromid $\left.\begin{matrix}As(\overset{'}{\Theta_2H_5})_3\end{matrix}\right\} \overset{''}{\Theta_2H_4} \begin{cases}Br\\Br\end{cases}$

Hexäthyl-äthylen-diarsoniumbromid $\left.\begin{matrix}As(\overset{'}{\Theta_2H_5})_3\\As(\overset{'}{\Theta_2H_5})_3\end{matrix}\right\} \overset{''}{\Theta_2H_4} \begin{cases}Br\\Br\end{cases}$

Das erstere Bromid verliert bei Einwirkung von Silbersalzen nur die Hälfte seines Broms, es verhält sich wie:

Triäthyl-bromäthylarsoniumbromid $As(\overset{'}{\Theta_2H_5})_3(\overset{'}{\Theta_2H_4}Br).Br$

Das Platinsalz ist dem Triäthylbromäthylphosphoniumplatinchlorid entsprechend zusammengesetzt und mit diesem isomorph. Setzt man zur Lösung dieses einatomigen Bromids einen Ueberschuss von salpetersaurem Silberoxyd und dann zum klaren Filtrat Ammoniak, so wird die zweite Hälfte des Broms als Bromsilber gefällt. Aber während die analoge Phosphorverbindung bei entsprechender Reaction das Triäthyl-äthylenphosphoniumhydrat liefert, entsteht bei der Arsenverbindung das:

Triäthyl-vinylarsoniumhydrat $= \left.\begin{matrix}As(\Theta_2H_5)_3(\overset{'}{\Theta_2H_3})\\H\end{matrix}\right\} \Theta$

als stark alkalische Lösung, aus welcher leicht ein octaëdrisch krystallisirendes Platinsalz erhalten wird.

Das einatomige Bromid verbindet sich wie die entsprechende Phosphorverbindung mit Ammoniak oder Aminbasen zu Stickstoff und Phosphor enthaltenden Verbindungen (§. 990).

Bei Einwirkung von Triäthylarsin erzeugt es das zweiatomige Hexäthyläthylendiarsoniumbromid. Aus diesem entsteht durch Silberoxyd eine starke Base, das:

Hexäthyl-äthylen-diarsoniumhydrat.

$$\left.\begin{matrix}As_2(\Theta_2\overset{''}{H}_4)(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_6\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}As(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_3\\As(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{''}{H}_4\begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\\left.H\right\}\Theta\end{matrix}$$

Aus dieser können leicht Salze dargestellt werden, von welchen das Jodid besonders schön krystallisirt. Das Platinsalz hat die Zusammensetzung.

$$As_2(\Theta_2\overset{''}{H}_4)(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_6 . Cl_2,2PtCl_2 = \left.\begin{matrix}As(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_3\\As(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_3\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{''}{H}_4\left\{\begin{matrix}Cl,PtCl_2\\Cl,PtCl_2\end{matrix}\right.$$

Das Goldsalz ist entsprechend zusammengesetzt.

Antimonbasen des Aethylens sind bis jetzt nicht näher untersucht.

Gemischte Basen des Aethylens.

990. Es wurde oben (§§. 986, 989) erwähnt, dass die einatomigen Bromide des Triäthyläthylenphosphoniums und des Triäthyläthylenarsoniums sich direct mit Ammoniak oder vom Ammoniak sich herleitenden Basen verbinden und so Bromide von Aethylenbasen erzeugen, die gleichzeitig Stickstoff und Phosphor oder Stickstoff und Arsen oder auch Phosphor und Arsen enthalten. Hofmann hat so die folgenden Verbindungen erhalten, für welche die sie bildenden Substanzen sich direct aus den Formeln und den Namen ergeben:

Triäthyl-äthylen-phosphammoniumbromid.

$$\left.\begin{matrix}P(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_3\\N\quad N_3\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{''}{H}_4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$

Triäthyl-methyl-äthylen-phosphammoniumbromid.

$$\left.\begin{matrix}P(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_3\\N(\Theta H_3)H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{''}{H}_4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$

Tetrăthyl-äthylen-phosphammoniumbromid.

$$\left.\begin{matrix}P(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_3\\N(\Theta_2\overset{'}{H}_5)H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{''}{H}_4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$

Triäthyl-trimethyl-äthylen-phosphammoniumbromid.

$$\left.\begin{matrix}P(\Theta_2\overset{'}{H}_5)_3\\N(\Theta\overset{'}{H}_3)_3\end{matrix}\right\}\Theta_2\overset{''}{H}_4\left\{\begin{matrix}Br\\Br\end{matrix}\right.$$

Triäthyl-äthylen-arsammonium-bromid. $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{As}(\Theta_2H_5)_3 \\ N\ \ \ H_3 \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4} \left\{\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right.$

Hexäthyl-äthylen-phospharso-niumbromid. $\left.\begin{matrix} \overset{\prime}{As}(\Theta_2H_5)_3 \\ \overset{\prime}{P}\ (\Theta_2H_5)_3 \end{matrix}\right\} \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4} \left\{\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right.$

Alle diese Verbindungen verhalten sich wie zweiatomige Bromide; sie verlieren leicht die beiden Bromatome und geben bei Behandeln mit Silberoxyd stark kaustische Basen, die dem Hexäthyläthylenphosphonium-hydrat und der analogen Arsenbase entsprechen. Die Platin- und Gold-salze sind den correspondirenden Salzen dieser beiden Basen analog zu-sammengesetzt.

Das Hexäthyläthylenphospharsoniumbromid zerfällt beim Erhitzen in Triäthyläthylenphosphoniumbromid und Triäthylarsin.

Im Folgenden sind die bis jetzt bekannten Bromide vom Typus: 991.
$2\,NH_3 . \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}Br_2$ in empirischen Formeln (Bildungsformeln) zusammen-gestellt:

$$\left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta H_3)_3N \\ (\Theta H_3)_3N \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3N \\ (\Theta_2H_5)_3N \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3P \\ H_3\ \ N \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3P \\ (\Theta H_3)H_2N \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3P \\ (\Theta_2H_5)H_2N \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3P \\ (\Theta H_3)_3N \end{matrix}\right\}$$

$$\left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3P \\ (\Theta H_3)_3P \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3P \\ (\Theta_2H_5)_3P \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3As \\ H_3\ \ N \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3As \\ (\Theta_2H_5)_3P \end{matrix}\right\} \quad \left.\begin{matrix} \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_4}.Br_2 \\ (\Theta_2H_5)_3As \\ (\Theta_2H_5)_3As \end{matrix}\right\}$$

Sulfurylverbindungen der Radicale: Θ_nH_{2n}.

992. Man kennt eine Anzahl von Substanzen, die ihren Bildungsweisen nach durch Formeln ausgedrückt werden können, in welchen die zwei-atomigen Radicale: Θ_nH_{2n} und gleichzeitig das zweiatomige Radical der Schwefelsäure (Sulfuryl $= S\Theta_2$) enthalten sind. Diese Körper können von den folgenden drei Typen abgeleitet werden:

$$nH_2\Theta$$
$$nH_2\Theta + H_2$$
$$nH_2\Theta + 2H_2$$

Dem ersten dieser drei Typen gehört die **Sulfoglycolsäure** an. Vom zweiten leiten sich ab das **Carbylsulfat**, die **Aethionsäure** und die **Isäthionsäure**. Die s. g. **Disulfosäuren** (Disulfätholsäure und ihre Homologen) gehören zum dritten Typ.

993. I. Sulfoglycolsäure. Glycolschwefelsäure. Sie entsteht, wenn Glycol mit Schwefelsäure auf 150⁰ erhitzt wird, nach dem Schema:

Glycol. Sulfoglycolsäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta_2}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\overset{''}{S\Theta_2}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3 + H_2\Theta$$

Das Barytsalz ist in Wasser sehr löslich und kaum krystallisirbar. Nach der Zusammensetzung dieses Barytsalzes scheint die Glycolschwefelsäure einbasisch zu sein (Simpson) *).

994. II. Carbylsulfat, Aethionsäure und Isäthionsäure. Magnus 1833. Regnault 1837. Das Aethylen vereinigt sich direct mit Schwefelsäureanhydrid zu Carbylsulfat. Dieses verbindet sich leicht mit Wasser und erzeugt so Aethionsäure. Beim Kochen dieser Lösung zerfällt die Aethionsäure zu Isäthionsäure und Schwefelsäure. Man hat:

Aethylen. Carbylsulfat.

$$\Theta_2H_4 + 2\overset{''}{S\Theta_2}.\Theta = \overset{''}{\Theta_2H_4}.(\overset{''}{S\Theta_2})_2.\Theta_2$$

Carbylsulfat. Aethionsäure.

$$\overset{''}{\Theta_2H_4}.(\overset{''}{S\Theta_2})_2.\Theta_2 + H_2\Theta = \overset{''}{\Theta_2H_4}.(\overset{''}{S\Theta_2})_2.H_2.\Theta_3$$

Aethionsäure. Isäthionsäure.

$$\overset{''}{\Theta_2H_4}.(\overset{''}{S\Theta_2})_2.H_2.\Theta_3 + H_2\Theta = \Theta_2H_4(\overset{''}{S\Theta_2}).H_2.\Theta_2 + S\Theta_2.H_2.\Theta_2$$

Nach ihrer Bildung können diese Substanzen durch die folgenden typischen Formeln ausgedrückt werden, in welchen das Radical Aethylen und das Radical der Schwefelsäure angenommen sind (vgl. auch §. 355):

Carbylsulfat. Aethionsäure. Isäthionsäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{S\Theta_2}\\\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\overset{''}{S\Theta_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2 \qquad \left.\begin{matrix}H\\\overset{''}{S\Theta_2}\\\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\overset{''}{S\Theta_2}\\H\end{matrix}\right\}\Theta_3 \qquad \left.\begin{matrix}H\\\overset{''}{\Theta_2H_4}\\\overset{''}{S\Theta_2}\\H\end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Die Bildung des Carbylsulfats, seine Umwandlung in Aethionsäure und die Spaltung dieser in Isäthionsäure und Schwefelsäure kann durch Umlagerung der zweiatomigen Radicale erklärt werden (vgl. §. 226).

Das Carbylsulfat verhält sich wie das Anhydrid der Aethionsäure; die Aethionsäure ist eine zweibasische, die Isäthionsäure eine einbasische Säure.

*) Ann. Chem. Pharm. CXII. 146.

Dieselben Substanzen werden auch erhalten, wenn Schwefelsäure- 995.
anhydrid auf Alkohol einwirkt. Ihre Bildung auf diesem Wege ist leicht verständlich, wenn man sich erinnert, dass der Alkohol die Zusammensetzung von Aethylen + Wasser hat. Es entsteht dabei stets gleichzeitig Aethylschwefelsäure (§. 677). Wird während der Einwirkung alle Erwärmung vermieden, so wird wesentlich Aethionsäure und Carbylsulfat gebildet; lässt man die Substanzen während der Einwirkung sich erhitzen oder kocht man nach beendigter Einwirkung mit Wasser, so entsteht wesentlich Isäthionsäure. Ueber den Vorgang bei Bildung dieser Substanzen aus Alkohol vgl. §. 356.

Carbylsulfat, Aethionsäureanhydrid, bildet farblose, bei etwa 80° schmel- 996.
zende Krystalle.

Aethionsäure. Die freie Säure zersetzt sich schon beim Verdunsten der wässrigen Lösung in der Kälte. Die Salze sind etwas beständiger, sie enthalten zwei Aequivalente Metall.

Isäthionsäure. Die Isäthionsäure ist isomer mit der Aethylschwefelsäure (§. 677) und einbasisch wie diese. Man erhält den in glänzenden Blättchen krystallisirenden isäthionsauren Baryt leicht indem man Alkohol mit Schwefelsäureanhydrid sättigt, mit Wasser verdünnt, längere Zeit kocht und mit kohlensaurem Baryt neutralisirt. Die freie Säure kann bis zur Syrupconsistenz abgedunstet werden, zersetzt sich aber bei weiterem Eindampfen. Sie bildet zerfliessliche Krystallnadeln. Die Salze der Isäthionsäure sind krystallisirbar und zersetzen sich meist erst über 200°.

Wenn man das in rhombischen Tafeln krystallisirende und bei 130° schmelzende Ammoniaksalz längere Zeit auf 210°—220° erhitzt, so verliert es 10—12 Proc. Wasser und liefert ein Amid, welches identisch ist mit Taurin (Strecker) *).

Durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf isäthionsaures Kali entsteht nach einer vorläufigen Mittheilung von Kolbe **) ein Chlorid, aus welchem Chloräthylschwefelsäure, Aethylschwefelsäure und Taurin erhalten werden können.

Die Isäthionsäure verhält sich bei dieser Reaction der Milchsäure und der Glycolsäure analog. Das Taurin ist für die Isäthionsäure genau was das Glycocoll für die Glycolsäure ist, d. h. es ist das Monamid der Isäthionsäure.

Taurin, Isäthionamid: $\Theta_2H_7N\Theta_3S$. Das Taurin wurde 1826 von 997.
Gmelin aus Ochsengalle dargestellt. Strecker zeigte, dass die Galle eine stickstoff- und schwefelhaltige Säure enthält, die Taurocholsäure, und dass diese sich unter Aufnahme von Wasser spaltet in Taurin und Cholsäure:

Taurocholsäure. Cholsäure. Taurin.

$$\Theta_{26}H_{45}NS\Theta_7 + H_2\Theta = \Theta_{24}H_{40}\Theta_5 + \Theta_2H_7NS\Theta_3$$

*) Ann. Chem. Pharm. LXVII. 30.
**) ibid. CXII. 241.

Seitdem hat man das Taurin im Darminhalt, im Lungengewebe, in den Nieren und ferner in einzelnen Mollusken, im Schliessmuskel der Auster etc. aufgefunden. Die Bildung des Taurins aus Isäthionsäure und mithin die synthetische Bildung aus Aethylen wurde 1854 von **Strecker** entdeckt.

Das Taurin kann durch die typische Formel ausgedrückt werden:

$$\left.\begin{array}{l} H \\ \overset{''}{\Theta_2H_4} \\ \overset{''}{S\Theta_2} \end{array}\right\}\Theta \quad \left.\begin{array}{l} H \\ H \end{array}\right\}N \qquad \text{Typus:} \quad \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ H \end{array}\right\}\Theta \quad \left.\begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array}\right\}N$$

Man erhält das Taurin am leichtesten aus Ochsengalle indem man dieselbe längere Zeit mit Salzsäure kocht, von den harzartigen Substanzen abfiltrirt, das beim Verdunsten des Filtrats sich ausscheidende Kochsalz entfernt und die rückständige Flüssigkeit mit Weingeist vermischt, wobei sich das Taurin nach einiger Zeit ausscheidet. Man kann auch Galle durch längeres Stehen faulen lassen, mit Essigsäure fällen, das Filtrat eindampfen und durch Alkoholzusatz das Taurin abscheiden.

Das Taurin krystallisirt in glasglänzenden monoklinometrischen Prismen. Es löst sich leicht in heissem, weniger in kaltem Wasser; in Alkohol und Aether ist es unlöslich. Es schmilzt und kann bis 240° erhitzt werden ohne Zersetzung zu erleiden. Von Mineralsäuren, selbst von Salpetersäure wird es nicht angegriffen. Beim Abdampfen mit Kali entweicht Ammoniak und der farblose Rückstand enthält schwefligsaures und essigsaures Salz.

Das Taurin ist isomer mit schwefligsaurem Aldehydammoniak (§. 840).

998. III. **Disulfosäuren.** Man kann die als Disulfosäuren bezeichneten Säuren durch die folgenden typischen Formeln ausdrücken:

Typus.	Disulfomethol-säure.	Disulfäthol-säure.	Disulfopropiol-säure.
$\begin{array}{l} H_2 \\ H_2 \\ H_2\Theta \\ H_2\Theta \end{array}$	$\left.\begin{array}{l} \overset{''}{\Theta H_2} \\ \overset{''}{S\Theta_2} \\ \overset{''}{S\Theta_2} \\ H_2 \end{array}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{array}{l} \overset{''}{\Theta_2H_4} \\ \overset{''}{S\Theta_2} \\ \overset{''}{S\Theta_2} \\ H_2 \end{array}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{array}{l} \overset{''}{\Theta_3H_6} \\ \overset{''}{S\Theta_2} \\ \overset{''}{S\Theta_2} \\ H_2 \end{array}\right\}\Theta_2$

Die erste dieser Säuren wurde schon 1835 von Liebig *) entdeckt und als **Methionsäure** bezeichnet.

Man erhält ihr Barytsalz, wenn man Aether ohne abzukühlen mit Schwefel-

*) Ann. Chem. Pharm. XIII. 35; vgl. ferner: Redtenbacher, ibid. XXXIII. 356; Wetherill, ibid. LXVI. 122.

säureanhydrid sättigt, mit Wasser kocht, mit kohlensaurem Baryt neutralisirt und das eingeengte Filtrat mit Alkohol mischt.

Hofmann und Buckton *) lehrten die Darstellung der Disulfosäuren durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid oder von rauchender Schwefelsäure auf die Nitrile oder Amide der fetten Säuren oder auch auf die fetten Säuren selbst. Sie zeigten, dass die aus Acetonitril erhaltene Disulfometholsäure identisch ist mit Methionsäure. Diese Identität wurde durch Versuche von Strecker **) bestätigt. — Buff ***) fand dann, dass die Disulfätholsäure auch bei Oxydation des Sulfocyanäthylens (§. 968) durch Salpetersäure entsteht. In neuester Zeit beobachtete Strecker †) die Bildung von Disulfometholsäure bei Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Milchsäure.

Die Bildung der Disulfosäuren aus den Nitrilen, Amiden oder auch den Hydraten der um 1 At. Є reicheren fetten Säuren erklärt sich aus der Beobachtung, dass bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Acetonitril oder auf Essigsäure zuerst Sulfacetsäure gebildet wird, die dann bei Einwirkung von überschüssigem Schwefelsäureanhydrid unter Entwicklung von Kohlensäure zu Disulfometholsäure wird.

Die Sulfacetsäure kann durch die typische Formel:

$$\left.\begin{matrix} \text{Є}_2\overset{''}{\text{H}_2}\Theta \\ \overset{''}{\text{S}\Theta_2} \\ \text{H}_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

ausgedrückt werden (vgl. §. 355). Diese Formel kann dann (ähnlich wie die Formel der Essigsäure) weiter aufgelöst werden zu:

$$\left.\begin{matrix} \overset{''}{\text{Є}\text{H}_2} \\ \overset{''}{\text{Є}\Theta} \\ \overset{''}{\text{S}\Theta_2} \\ \text{H}_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2$$

Bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid wird nun das Radical: $\overset{''}{\text{Є}\Theta}$ ausgetauscht gegen das Radical: $\overset{''}{\text{S}\Theta_2}$; man hat:

Sulfacetsäure. Disulfometholsäure.

$$\Theta_2\left\{\begin{matrix} \overset{''}{\text{Є}\text{H}_2} \\ \boxed{\overset{''}{\text{Є}\Theta}} \\ \overset{''}{\text{S}\Theta_2} \\ \text{H}_2 \end{matrix}\right. \quad \boxed{\overset{''}{\text{S}\Theta_2}}\,\Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix} \overset{''}{\text{Є}\text{H}_2} \\ \overset{''}{\text{S}\Theta_2} \\ \overset{''}{\text{S}\Theta_2} \\ \text{H}_2 \end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad + \quad \overset{''}{\text{Є}\Theta}.\Theta$$

Die Disulfosäuren sind zweibasisch und sehr beständig; ihre Salze sind zum Theil schön krystallisirbar.

*) Ann. Chem. Pharm. C. 129.

**) ibid. C. 199.

***) ibid. C. 231.

†) ibid. CXVIII. 290.

Vierte Gruppe.

Verbindungen der zweiatomigen Oxykohlenwasserstoffradicale: $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$.

999. Dieselbe Beziehung, welche zwischen den einatomigen Alkoholen und den einatomigen Säuren (fetten Säuren) statt hat (vgl. §. 792), findet sich wieder für die zweiatomigen Alkohole (Glycole) und die jetzt zu besprechende Gruppe zweiatomiger Säuren.

Man kennt eine mit der Reihe der Glycole parallel laufende Reihe von Säuren, die für gleichviel Kohlenstoffatome zwei Atome Wasserstoff weniger und dafür ein Atom Sauerstoff mehr enthalten.

	Zweiatomige Alkohole.	Zweiatomige Säuren.	
Methylglycol	$\Theta H_4 \Theta_2$	$\Theta H_2\Theta_3$	Kohlensäure *).
Glycol	$\Theta_2H_6 \Theta_2$	$\Theta_2H_4\Theta_3$	Glycolsäure.
Propylglycol	$\Theta_3H_8 \Theta_2$	$\Theta_3H_6\Theta_3$	Milchsäure.
Butylglycol	$\Theta_4H_{10}\Theta_2$	$\Theta_4H_8\Theta_3$	Butylactinsäure.

Diese zweiatomigen Säuren stehen andererseits zu den fetten Säuren genau in derselben Beziehung wie die zweiatomigen Alkohole zu den einatomigen; sie enthalten bei sonst gleicher Zusammensetzung geradezu ein Atom Sauerstoff mehr im Molecül (vgl. §. 930).

	Einatomige Säuren.	Zweiatomige Säuren.	
Ameisensäure	$\Theta H_2\Theta_2$	$\Theta H_2\Theta_3$	Kohlensäure.
Essigsäure	$\Theta_2H_4\Theta_2$	$\Theta_2H_4\Theta_3$	Glycolsäure.
Propionsäure	$\Theta_3H_6\Theta_2$	$\Theta_3H_6\Theta_3$	Milchsäure.
Buttersäure	$\Theta_4H_8\Theta_2$	$\Theta_4H_8\Theta_3$	Butylactinsäure.
etc.		etc.	

1000. Diese Beziehungen treten deutlich hervor, wenn man die zweiatomigen Säuren durch Formeln ausdrückt, welche den Formeln der Glycole und gleichzeitig den Formeln der fetten Säuren analog sind. Z. B.:

*) Die Kohlensäure ist als Hydrat nicht bekannt, man kennt nur ihre Salze und Aether. Ebenso kennt man vom Methylglycol nur Verbindungen mit Säuren z. B. das Diacetyl-methylglycol (vgl. §§. 952, 969).

Alkohol.	Essigsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_5}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta_2H_3\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$
Glycol.	Glycolsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Solche Formeln — in welchen Atomgruppen von der Form: $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$ als zweiatomige Radicale angenommen sind — drücken ausser diesen Beziehungen noch die wichtigsten Eigenschaften der betreffenden Säuren aus, sie gestatten ferner die wichtigsten Abkömmlinge derselben durch einfache und an die verwandtschaftlichen Bande erinnernde Formeln darzustellen. Aehnlich indess wie bei den fetten Säuren die gewöhnlichen Formeln nicht alle Metamorphosen und nicht alle Beziehungen zu andern Körpern umfassen, so auch hier, wenn gleich in weniger hervortretendem Grade, weil die zweiatomigen Säuren noch verhältnissmässig wenig erforscht sind.

Man kann zum Hervortretenlassen mancher Analogieen und in derselben Weise wie man die Formeln der fetten Säuren weiter aufgelöst hat auch die Formeln dieser zweiatomigen Säuren weiter auflösen:

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_nH_{2n-2}\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \text{zu} \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_nH_{2n}}\\ \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.H_2\right\}\Theta\end{matrix} \quad \text{z. B.} \quad \underset{\text{Glycolsäure.}}{\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta H_2}\\ \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2} \qquad \underset{\text{Typus.}}{\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}}$$

Da indess die einfacheren Formeln die wichtigsten Beziehungen und gleichzeitig das Gesammtverhalten der betreffenden Säuren hinlänglich ausdrücken, so sind im Folgenden diese einfacheren Formeln vorzugsweise gebraucht.

Die wichtigsten Glieder dieser Gruppe, das heisst die wichtigsten 1001.
derjenigen Verbindungen, deren chemische Natur durch Annahme zweiatomiger Radicale: $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$ in typischen Formeln ausgedrückt werden kann, sind die Säuren selbst, also die vom verdoppelten Wassertyp sich ableitenden Verbindungen.

Die bis jetzt bekannten Säuren dieser Gruppe sind:

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.
	$Ɵ_nH_{2n}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Ɵ_n\overset{''}{H}_{2n-2}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Kohlensäure	$Ɵ\,M_2\,\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{Ɵ\Theta}\\ M_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Glycolsäure	$Ɵ_2H_4\,\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Ɵ_2\overset{''}{H}_2\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Milchsäure	$Ɵ_3H_6\,\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Ɵ_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Butylactinsäure	$Ɵ_4H_8\,\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Ɵ_4\overset{''}{H}_6\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
—	—	—
Leucinsäure	$Ɵ_6H_{12}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}Ɵ_6\overset{''}{H}_{10}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Diese Säure sind zweiatomig; d. h. sie leiten sich von zwei Mol. Wasser als Typus ab, das in ihnen angenommene Radical ist zwei Atomen Wasserstoff äquivalent und sie enthalten zwei Atome durch Metalle oder Radicale vertretbaren Wasserstoff.

Bei dieser Analogie zeigen indess die verschiedenen Glieder dieser Säurereihe eine auffallende Verschiedenheit des Verhaltens. Das erste Glied der Reihe, die Kohlensäure, bildet leicht Salze mit zwei Aequivalent Metall, sie ist entschieden zweibasisch. In den übrigen Säuren dagegen wird von den zwei typischen Wasserstoffatomen nur das eine mit Leichtigkeit gegen Metalle ausgetauscht, das andere dagegen nicht. Mit andern Worten diese Säuren sind, obgleich zweiatomig, doch nur einbasisch.

Diese Verschiedenheit zwischen der Kohlensäure und den mit ihr homologen Säuren lässt es zweckmässig erscheinen, zunächst die Kohlensäure und alle von ihr sich ableitenden Verbindungen zu besprechen und dann später die übrigen Säuren dieser Reihe nebst ihren Abkömmlingen zusammenzustellen.

Die Erklärung des eigenthümlichen Verhaltens der mit der Kohlensäure homologen Säuren und ebenso die Erörterung der Frage, warum die Kohlensäure selbst diese Eigenthümlichkeit nicht zeigt, bleibt späteren Betrachtungen vorbehalten.

Carbonylverbindungen.

Das Radical Carbonyl = €Θ kann betrachtet werden als Methy- 1002.
len (§. 952), dessen Wasserstoff durch die äquivalente Menge Sauerstoff ersetzt ist. Es ist zweiatomig wie das Methylen, aus dem es sich ableitet und wie sich dies ausserdem aus den früher über die chemische Natur des Kohlenstoffs mitgetheilten Ansichten ergibt (vgl. auch §. 300).

Die einfachsten Verbindungen des Radicals Carbonyl sind, bei typischer Betrachtung, die folgenden:

Typus.	Kohlenoxyd.			
H_2	$\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}$			
	Kohlensäure.	Carbonylchlorid.		
$H_2\Theta$ und 2HCl	$\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}.\Theta$	$\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$		
	Saure kohlensaure Salze.	Neutrale kohlensaure Salze.	Aethyl-Kohlensäure.	Kohlensäureäthyläther.
$2H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}\\H.K\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}\\K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}\\H(\text{€}_2H_5)\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}\\(\text{€}_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Das Kohlenoxyd ist das isolirte Radical Carbonyl, es entspricht dem Aethylen (§. 942). Die gewöhnlich als Kohlensäure bezeichnete Verbindung ist das eigentliche Anhydrid, sie entspricht dem Aethylenoxyd (§. 966). Das Carbonylchlorid oder Phosgen ist die dem Aethylenchlorid (§. 953) correspondirende Verbindung. Die dem Glycol (§. 965) entsprechende Substanz, das Kohlensäurehydrat existirt für die Carbonylverbindungen nicht; es spaltet sich bei all den Reactionen bei welchen es der Theorie nach entstehen sollte in Anhydrid und Wasser. Die Kohlensäure ist indess, wie dies den übrigen Analogieen nach erwartet werden darf, eine zweibasische Säure; sie bildet saure und neutrale Salze und ebenso saure und neutrale Aetherarten.

Als Carbonylverbindungen können ferner betrachtet werden: die Ameisensäure (§. 830) und die Chlorameisensäure (Carbonylchlorhydrat), von welcher übrigens nur die Aetherarten bekannt sind (vgl. §. 836). Man hätte bei dieser Auffassung:

Typus.	Ameisensäure.	Chlorkohlensäureäther.
$\left\{\begin{matrix}HH\\ \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.$	$\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}\left\{H\right.\\ \left.\begin{matrix}\\H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$	$\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\text{€Θ}}\left\{Cl\right.\\ \left.\begin{matrix}\\\text{€}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$

Die zahlreichen amidartigen Verbindungen des Carbonyls werden nachher besonders zusammengestellt (§. 1012).

In vielen der oben erwähnten Carbonylverbindungen kann aller 1003.
Sauerstoff durch Schwefel ersetzt werden; für manche existiren ausser-

dem Abkömmlinge, die gleichzeitig Sauerstoff und Schwefel enthalten. Alle diese schwefelhaltigen Verbindungen sind §§. 1036 u. ff. beschrieben.

Da viele Carbonylverbindungen gewöhnlich in der unorganischen Chemie abgehandelt werden, so genügt hier eine kurze Zusammenstellung ihrer wichtigsten Eigenschaften, namentlich derjenigen, die die betreffenden Körper als Verbindungen des zweiatomigen Carbonyls charakterisiren und so ihre Stellung im System der Kohlenstoffverbindungen bezeichnen.

1004. Kohlenoxyd $\Theta\Theta$; entdeckt gegen Ende des vorigen Jahrhunderts von Lasonne und Priestley. Es entsteht leicht durch Reduction der Kohlensäure, z. B. wenn man Kohlensäure über glühende Kohle oder glühendes Eisen leitet oder wenn man kohlensaure Salze (z. B. Kreide) mit Kohle oder Eisen glüht. Es bildet sich ferner, wenn Kohle mit schwer reducirbaren Metalloxyden (Zinkoxyd, Eisenoxydul) geglüht wird und auch wenn Wasserdampf auf glühende Kohle einwirkt. Ob der Kohlenstoff direct zu Kohlenoxyd zu verbrennen im Stande ist, ist noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen; das bei Verbrennung von Kohle bei ungenügendem Luftzutritt erzeugte Kohlenoxyd ist vielleicht Reductionsproduct der anfangs erzeugten Kohlensäure.

Das Kohlenoxyd entsteht ferner häufig als Spaltungsproduct organischer Substanzen. So zerfällt z. B. Ameisensäure (und ebenso ameisensaure Salze) unter dem wasserentziehenden Einfluss von concentrirter Schwefelsäure, zu Kohlenoxyd und Wasser:

$$\Theta H_2\Theta_2 = \Theta\Theta + H_2\Theta$$

Ebenso liefern Cyanwasserstoff und Metallcyanide (amidartige Verbindungen der Ameisensäure) bei Einwirkung von Schwefelsäure Kohlenoxyd.

Oxalsäure zerfällt beim Erwärmen mit Schwefelsäure in gleiche Volume Kohlenoxyd und Kohlensäure:

$$\Theta_2H_2\Theta_4 = \Theta\Theta + \Theta\Theta_2 + H_2\Theta$$

Zur Darstellung von Kohlenoxyd erwärmt man Oxalsäure oder ein oxalsaures Salz mit etwa dem sechsfachen Gewicht Schwefelsäurehydrat und wascht das Gas mit Kalkmilch oder Natronlauge. Oder man erwärmt gepulvertes Blutlaugensalz mit dem acht- bis zehnfachen Gewicht Schwefelsäure, entfernt sobald das Schäumen beginnt das Feuer und unterstützt erst gegen Ende die Reaction durch Erwärmen. Das schon ziemlich reine Kohlenoxyd wird noch mit Natronlauge gewaschen *).

*) Fownes, Ann. Chem. Pharm. XLVIII. 38; Ramdohr u. Grimm, ibid. XCVIII. 127.

Das Kohlenoxyd ist ein farbloses permanentes Gas, es wirkt eingeathmet nicht nur erstickend, sondern giftig. Es brennt angezündet mit blauer Flamme und oxydirt sich so leicht, dass es bei verhältnissmässig niederen Temperaturen die meisten Metalloxyde reducirt. Von Kalium und Natrium dagegen wird es bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Kohle zersetzt.

Löslichkeit in Wasser und Alkohol vgl. §. 491.

Eine Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder in Ammoniak absorbirt reichliche Mengen von Kohlenoxyd; die salzsaure Lösung setzt nach dem Sättigen perlmutterglänzende Blättchen ab, die annähernd die Zusammensetzung: $\Theta\Theta$, $2Cu_2Cl$, $2H_2\Theta$ zeigen *).

Das Kohlenoxyd verbindet sich direct mit Chlor zu Carbonylchlorid.

Bei längerem Erhitzen mit Kali- oder Natronhydrat, mit Kalk oder Baryt wird es absorbirt, indem ein ameisensaures Salz entsteht. Bei Gegenwart von Alkohol oder Holzgeist erfolgt diese Vereinigung leichter als bei Anwendung wässriger Lösungen. Natriumäthylat (§. 650) erzeugt bei längerem Erhitzen mit Kohlenoxyd neben Ameisensäure auch etwas Propionsäure (Berthelot) **) vgl. §. 819.

Carbonylchlorid, Chlorkohlenoxyd, Phosgen: $\overset{''}{\Theta\Theta}.Cl_2$; entdeckt 1005.
von Davy 1812. Es entsteht durch directe Vereinigung von Kohlenoxyd mit Chlor. Beide Gase wirken im Dunkeln nicht, im zerstreuten Tageslicht langsam, bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes rasch. Statt des freien Chlors kann auch erwärmtes Antimonsuperchlorid angewandt werden ***). Das Carbonylchlorid entsteht ferner als Zersetzungsproduct des Perchlormethyläthers (§. 838), des Perchlorameisenmethyläthers (§. 836), des Perchlorameisenäthyläthers etc.

Das Carbonylchlorid ist ein farbloses, erstickend riechendes Gas. Es wird von Arsen, Antimon, Zink etc. bei höherer Temperatur zersetzt unter Freiwerden von Kohlenoxyd; beim Erwärmen mit Zinkoxyd liefert es Kohlensäure und Zinkchlorid.

Es zerfällt mit Wasser zu Salzsäure und Kohlensäure:

$$\Theta\,\boxed{H_2}\;\;\boxed{\overset{''}{\Theta\Theta}}\,.\,Cl_2 \;=\; \Theta\Theta.\Theta \;+\; 2\,HCl.$$

Bei Einwirkung auf Alkohole verliert es nur die Hälfte seines Chlors und erzeugt Chlorkohlensäureäther. Z. B.:

Carbonylchlorid. Chlorkohlensäureäther.

$$\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right. \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta \;=\; \overset{''}{\Theta\Theta}\left\{\begin{matrix}Cl\\ \Theta\end{matrix}\right. \;+\; HCl.$$
$$\Theta_2H_5$$

*) Vgl. Leblanc, Ann. Chem. Pharm. LXXVI. 278; Berthelot, ibid. XCVIII. 392.
**) Ann. Chem. Pharm. XCVII. 125; CVIII. 188 und Ann. chim. phys. LXI. 463.

Das Carbonylchlorid verhält sich bei dieser Reaction wie das Chlorid der gechlorten Ameisensäure. Die erzeugten Aether können als Chlorameisenäther betrachtet werden (§. 836).

Diese Aether zersetzen sich schon bei Einwirkung von Wasser, besonders beim Erwärmen.

Mit Ammoniak erzeugen sie Carbaminsäureäther (§. 1018):

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\left\{Cl\right. \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta + H_3N = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} + HCl.$$

Sie zeigen demnach das Verhalten von Carbonylverbindungen.

Die Chlorkohlensäureäther *) sind stechend riechende Flüssigkeiten. Der Methyläther siedet unter 100°; der Aethyläther bei 94°. Der Chlorkohlensäureamyläther zersetzt sich beim Erhitzen unter Abscheidung von Kohle in Kohlensäure, Salzsäure und Kohlensäure-amyläther; auch von Wasser wird er unter Bildung von Kohlensäureamyläther zersetzt.

1006. Kohlensäure, Kohlensäure-anhydrid: $\Theta\Theta_2$. Schon Libavius und van Helmont kannten die Kohlensäure; Lavoisier zeigte 1775, dass sie eine Sauerstoffverbindung des Kohlenstoffs ist. Die Kohlensäure ist das ständige Oxydationsproduct des Kohlenstoffs und der kohlenstoffhaltigen Verbindungen. Sie bildet sich bei den als Verbrennung bezeichneten raschen Oxydationen mittelst Sauerstoff oder sauerstoffhaltigen Verbindungen; sie entsteht ebenso bei den langsamen Oxydationen, die man als Fäulniss, Verwesung, Vermoderung etc. bezeichnet; sie wird in ähnlicher Weise auch bei dem Athmungsprocess erzeugt. Sie ist ferner ein sehr häufig auftretendes Spaltungs- und Zersetzungsproduct kohlenstoffhaltiger Verbindungen; sie entsteht u. A. auch bei der Gährung.

Die Kohlensäure findet sich in grosser Menge fertig gebildet in der Natur. In freiem Zustand in der Luft; gelöst in allen Wassern, in einzelnen Quellwassern (Säuerlingen) in besonders reichlicher Menge. In Verbindung mit Basen bildet sie eine grosse Anzahl von Mineralien, von welchen einige, besonders der kohlensaure Kalk, so verbreitet sind, dass sie einen grossen Theil der festen Erdrinde ausmachen. Sie spielt im Haushalt der Natur eine ungemein wichtige Rolle und ist namentlich eines der hauptsächlichsten Nahrungsmittel der Pflanzen.

Zur Darstellung der Kohlensäure zersetzt man gewöhnlich ein kohlensaures Salz durch eine Säure; z. B. Marmor durch Salzsäure. Ein sehr regelmässiger Strom von Kohlensäure wird erhalten, wenn man Kreide mit concentrirter Schwefelsäure übergiesst und allmälig Wasser zufliessen lässt.

Die Kohlensäure ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, aber

*) Dumas u. Peligot, Ann. Chem. Pharm. XV. 39. — Dumas, ibid. X. 277. — Medlock, ibid. LXIX. 217 und LXXI. 104.

wenig hervortretendem Geruch. Spec. Gew. 1,529. Löslichkeit in Wasser und Alkohol vgl. §. 491. Sie ist nicht brennbar und wirkt erstickend, aber nicht giftig. Die gasförmige Kohlensäure wird durch starken Druck zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtet. (36 Atmosphären bei 0°; 45 Atmosphären bei 15°.) Die flüssige Kohlensäure erstarrt bei — 70° zu einer glasartigen Masse; durch rasches Verdunsten der flüssigen Kohlensäure wird ein Theil fest, als weisse schneeartige Masse. Bei gewöhnlichem Druck kann die gasförmige Kohlensäure durch die beim Verdunsten von flüssigem Ammoniak im luftleeren Raum erzeugte Kälte zur Flüssigkeit verdichtet werden. Wird dieselbe Abkühlung und gleichzeitig ein Druck von 3 — 4 Atmosphären angewandt, so erhält man durchsichsichtige Krystalle von fester Kohlensäure (Loir und Drion) *).

Die Kohlensäure ist eine schwache Säure, sie wird von nahezu 1007.
allen andern Säuren aus ihren Salzen ausgetrieben.

Kohlensaure Salze. Die Kohlensäure ist zweibasisch. Sie bildet saure und neutrale Salze. Z. B.:

Saures kohlensaures Natron.	Neutrales kohlensaures Natron.	Kohlensaurer Kalk.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}\Theta\\ \mathrm{H.Na}\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}\Theta\\ \mathrm{Na_2}\end{matrix}\right\}\Theta_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}\Theta\\ \overset{''}{\mathrm{Ca}}\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Mit Ammoniak bildet sie ausserdem noch ein Salz von complicirterer Zusammensetzung, das s. g. anderthalb-kohlensaure Ammoniak (käufliches kohlensaures Ammoniak):

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}}\Theta\\ \overset{''}{\mathrm{C}}\Theta\\ \overset{''}{\mathrm{C}}\Theta\\ (\mathrm{NH_4})_4\end{matrix}\right\}\Theta_5 + 2\,\mathrm{H_2}\Theta$$

Aether der Kohlensäure. Als zweibasische Säuren bildet die 1008.
Kohlensäure zwei Arten von Aether. Die neutralen Aether und die Aethersäuren, die indess nur als Salze bekannt sind.

I. Aethersäuren der Kohlensäure. Leitet man Kohlensäure in eine alkoholische Lösung von Alkoholkalium oder auch in eine Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol, so wird äthyl-kohlensaures Kali als weisser Niederschlag gefällt. Das Salz kann in absolutem Alkohol gelöst und durch Aether in glänzenden Blättchen gefällt werden. Es wird schon von Wasser in kohlensaures Salz und Alkohol zersetzt. Das Natriumsalz entsteht in derselben Weise.

*) Compt. rend. LII. 748.

Leitet man Kohlensäure in eine Lösung von Baryt in Methylalkohol so fallen weisse Schuppen von methylkohlensaurem Baryt.

II. Die neutralen Aether der Kohlensäure können durch Destillation von äthyl- oder methylkohlensaurem Salz mit einem ätherschwefelsauren Salz erhalten werden (Chancel) *); sie entstehen auch wenn das Jodid eines Alkoholradicals auf kohlensaures Silber einwirkt (Wurtz) **); sie bilden sich endlich bei Einwirkung von Kalium auf Oxalsäureäther unter Entweichen von Kohlenoxyd (Ettling) ***).

Man kennt die folgenden:

Kohlensäure-Methyläthyläther †)	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{ƟΘ} \\ ƟH_3 \\ Ɵ_2H_5 \end{matrix}\right\} Θ_2$	Siedep.	?
Kohlensäure-Aethyläther	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{ƟΘ} \\ (Ɵ_2H_5)_2 \end{matrix}\right\} Θ_2$	Siedep.	125°
Kohlensäure-Butyläther	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{ƟΘ} \\ (Ɵ_4H_9)_2 \end{matrix}\right\} Θ_2$	Siedep.	190°
Kohlensäure-Amyläther ††)	$\left.\begin{matrix} \overset{\prime\prime}{ƟΘ} \\ (Ɵ_5H_{11})_2 \end{matrix}\right\} Θ_2$	Siedep.	225°

Der Kohlensäure-Aethyläther bildet mit Ammoniak schon bei gewöhnlicher Temperatur Carbaminsäure-äthyläther (§. 1018); wird er mit Ammoniak auf 100° erhitzt, so entsteht Harnstoff (§. 1016).

Substitutionsproducte des Kohlensäure-äthyläthers sind von Cahours †††) und Malaguti *) untersucht worden. Man erhält in zerstreutem Tageslicht den Bichlorkohlensäureäther: $\overset{\prime\prime}{ƟΘ}.(Ɵ_2H_3Cl_2)_2.Θ_2$; als süsslich riechende Flüssigkeit, die sich bei Destillation zum grössten Theil zersetzt. In directem Sonnenlicht entsteht Perchlorkohlensäureäther: $\overset{\prime\prime}{ƟΘ}.(Ɵ_2Cl_5)_2.Θ_2$. Dieser letztere krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 85° schmelzen und bei 65° wieder erstarren. Beim Erhitzen destillirt ein Theil unverändert, während ein anderer Theil zu Trichloracetylchlorid, Anderthalb-chlorkohlenstoff und Kohlensäure zerfällt:

Perchlorkohlensäure-äthyläther.		Trichloracetyl-chlorid.		Anderthalb-chlorkohlenstoff.		
$Ɵ_5Cl_{10}Θ_3$	=	$Ɵ_2Cl_3Θ.Cl$	+	$Ɵ_2Cl_6$	+	$ƟΘ_2$

*) Ann. Chem. Pharm. LXXIX. 90.

**) ibid. XCIII. 119.

***) ibid. XIX. 17.

†) Chancel, loc. cit.

††) Medlock, Ann. Chem. Pharm. LXIX. 217.

†††) Ann. Chem. Pharm. XLVII. 293.

*) ibid. LVI. 279.

Bei Einwirkung von Alkohol entsteht Kohlensäureäther, Trichloressigsäureäther und Salzsäure.

Amidartige Verbindungen.

Zum besseren Verständniss der amidartigen Verbindungen der Kohlensäure ist es geeignet einige Bemerkungen über die Amide im Allgemeinen vorauszuschicken. — Wir bezeichnen als **Amide** oder **amidartige Verbindungen** diejenigen stickstoffhaltigen Substanzen, die durch Vereinigung einer Säure mit Ammoniak unter Austritt von Wasser entstehen; oder die wenigstens, nach Eigenschaften und Zersetzungen, so entstanden gedacht werden können. Die allgemeine Bildungsgleichung der Amide ist demnach: 1009.

$$\text{n Mol. Säure} + \text{m Mol. } NH_3 - \text{p Mol. } H_2\Theta.$$

Normale Amide. Viele Amide stehen in einfacher Beziehung zu den Ammoniaksalzen. So zwar, dass zu ihrer Bildung Säure und Ammoniak gerade in den Verhältnissen mitwirken, die bei den Ammoniaksalzen der betreffenden Säuren stattfinden. Solche Amide können demnach als Ammoniaksalze minus Wasser betrachtet werden. Es ist einleuchtend, dass für diese **normalen Amide** die Basicität der Säure wesentlich in Betracht kommt: insofern nämlich eine einbasische Säure nur **ein** Ammoniaksalz bildet, welches als Ausgangspunkt für Erzeugung der Amide dienen kann; während bei zweibasischen Säuren sowohl die neutralen als die sauren Ammoniaksalze durch Wasserverlust Amide zu erzeugen im Stande sind. Da der Wasserstoff des austretenden Wassers aus dem Ammonium des Ammoniaksalzes herrührt, so sind für jedes in dem Salz enthaltene Ammoniumatom zwei verschiedene Amide möglich; es wird entweder die Hälfte oder aller Wasserstoff des Ammoniums in Form von Wasser eliminirt. Man hat demnach:

Normale Amide:

einbasische Säuren:

Ammoniaksalz	—	$H_2\Theta$	=	Amid.
Ammoniaksalz	—	$2H_2\Theta$	=	Nitril.

zweibasische Säuren:

saures Ammoniaksalz	—	$H_2\Theta$	=	Aminsäure.
saures Ammoniaksalz	—	$2H_2\Theta$	=	Imid.
neutrales Ammoniaksalz	—	$2H_2\Theta$	=	Amid.
neutrales Ammoniaksalz	—	$4H_2\Theta$	=	Nitril.

Man sieht leicht, dass die eigentlichen **Amide** sowohl der einbasischen als der zweibasischen Säuren stets aus dem neutralen Ammoniaksalz entstehen indem die Hälfte des Wasserstoffs vom Ammonium aus-

tritt, so dass also der Rest NH_2 (Amid der Radicaltheorie) übrig bleibt. Bei Bildung der **Nitrile** verlieren die neutralen Salze der einbasischen oder zweibasischen Säuren allen Wasserstoff des Ammoniums, so dass nur der Stickstoff in der organischen Gruppe zurückbleibt. **Aminsäuren** und **Imide** sind nur für zweibasische Säuren möglich. Die ersteren sind wohlcharakterisirte und zwar einbasische Säuren, was sich leicht daraus ergibt, dass das zweite durch Metalle vertretbare Wasserstoffatom der Säure in dem sauren Ammoniaksalz nicht ersetzt war und der daraus entstehenden Aminsäure erhalten bleibt. Auch die Imide sind in den meisten Fällen einbasische Säuren.

Ausser den vier oben erwähnten amidartigen Verbindungen zweibasischer Säuren könnte man noch zwei andere Körper als selbstständige Amide betrachten; nämlich:

neutrales Ammoniaksalz — $1\,H_2\Theta$
neutrales Ammoniaksalz — $3\,H_2\Theta$

Die erste dieser Verbindungen steht zwischen dem neutralen Ammoniaksalz und dem Amid; sie ist ihrem ganzen Verhalten nach das Ammoniaksalz der Aminsäure. Die zweite liegt zwischen dem Amid und dem Nitril, sie kann als Amid des Imid's betrachtet werden.

Complicirtere Amide. Es kommt häufig vor, dass zur Bildung amidartiger Verbindungen Säure und Ammoniak nicht in den einfachen Verhältnissen auf einander einwirken, nach welchen sie sich zu den Ammoniaksalzen der betreffenden Säuren verbinden.

Man hat z. B.:

2 Mol. Essigsäure $+ 1NH_3 - 2H_2\Theta =$ Diacetamid
1 Mol. Essigsäure $+ 2NH_3 - 2H_2\Theta =$ Acetdiamin

für die Kohlensäure kennt man sehr viele solcher complicirter Amide, die nachher besonders zusammengestellt sind (§§. 1013, 1014).

Gemischte Amide.

I. Ebenso wie zwei oder mehr Molecüle derselben Säure bei Bildung einer amidartigen Verbindung mitwirken können, so können auch verschiedene Säuren gleichzeitig in Wirkung treten; es entstehen dann gemischte Amide, welche Reste von verschiedenen Säuren enthalten.

II. Ganz in derselben Weise können zur Bildung amidartiger Verbindungen auch gleichzeitig mit Säuren Alkohole in Wirkung treten *); die entstandenen gemischten Amide enthalten dann neben einem Rest der Säure einen Rest des Alkohols.

*) Es bedarf kaum der Erwähnung, dass auf die früher (§§. 709, 978) besprochenen von den Alkoholen und den Glycolen sich ableitenden Basen genau dieselben Bildungsgleichungen anwendbar sind, wie diejenigen die oben für die amidartigen Verbindungen der Säuren mitgetheilt sind.

Man kennt z. B. für die Essigsäure zwei Verbindungen, die nach den folgenden Bildungsgleichungen entstanden gedacht werden können:

1 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Alkohol + 1 Mol. NH_3 — 2 $H_2\Theta$ = Aethylacetamid.
2 Mol. Essigsäure + 1 Mol. Alkohol + 1 Mol. NH_3 — 3 $H_2\Theta$ = Aethyldiacetamid.

Für die Kohlensäure ist eine grosse Anzahl solcher gemischter Amide bekannt. Vgl. §§. 1017 ff.

1010. Zum weiteren Verständniss der Bildung der Amide und gleichzeitig zum Verständniss der Formeln, durch welche die typische Betrachtungsweise diese Körper darstellt, mögen beispielsweise die Amide der einbasischen Essigsäure und die amidartigen Verbindungen der später zu beschreibenden zweibasischen Oxalsäure besprochen werden.

Amide der Essigsäure. Typische Formeln.

Essigsaures Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ NH_4\end{matrix}\right\}\Theta \quad \text{gibt:} \quad \begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ NH_2\end{matrix}\left|\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right. \Theta \quad = \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{'}{H}_3\Theta\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N \quad \text{Acetamid.}$$

$$\text{und:} \quad \begin{matrix}\Theta_2H_3\\ N\end{matrix}\left|\left.\begin{matrix}\Theta\\ H_4\end{matrix}\right\}\right.\Theta \quad = \quad \overset{'''}{\Theta_2H_3}.N \quad \text{Acetonitril.}$$

Amide der Oxalsäure.

Neutrales oxalsaures Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\ \Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\\ NH_4\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \text{gibt:} \quad \begin{matrix}NH_2\\ \Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\\ NH_2\end{matrix}\left|\left.\begin{matrix}H_2\\ \\ H_2\end{matrix}\right\}\right.\Theta_2 \quad = \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 \quad \text{Oxamid.}$$

$$\text{und:} \quad \begin{matrix}N\\ \Theta_2\\ N\end{matrix}\left|\left.\begin{matrix}H_4\\ \overset{''}{\Theta}_2\\ H_4\end{matrix}\right\}\right.\Theta_2 \quad = \quad \overset{VI}{\Theta}_2.N_2 \quad \text{Oxalonitril (Cyan).}$$

Saures oxalsaures Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\ \Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta_2 \quad \text{gibt:} \quad \begin{matrix}NH_2\\ \Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\\ H\end{matrix}\left|\begin{matrix}\left.H_2\right\}\Theta\\ \hline \\ \left.\right\}\Theta\end{matrix}\right. \quad = \quad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \quad \text{Oxaminsäure.}$$

$$\text{und:} \quad \begin{matrix}NH\\ \Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\end{matrix}\left|\left.\begin{matrix}H_3\\ \\ H\end{matrix}\right\}\right.\Theta_2 \quad = \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{\Theta}_2\\ H\end{matrix}\right\}N \quad \text{Oximid (unbekannt).}$$

Man sieht, dass die typische Betrachtung in allen amidartigen Verbindungen, für welche es zulässig ist, dasselbe Radical annimmt wie in den Säuren, aus welchen dieselben entstanden sind. Sie betrachtet die **Amide**, in welchen der Rest NH_2 vom Ammoniak enthalten ist, als dem Typus Ammoniak zugehörige Verbindungen; als Ammoniak, in welchem $^1/_3$ des Wasserstoffs durch das Radical der Säure ersetzt ist. Für die **Aminsäuren**, in welchen derselbe Rest (NH_2) zurückgeblieben ist, be-

nutzt sie für diese Seite der Formel dieselbe Schreibweise; die andere, gewissermassen unzersetzt gebliebene Hälfte des Ammoniaksalzes schreibt sie wie das Ammoniaksalz und wie das Säurehydrat selbst. Nach den rationellen Formeln, durch welche die Typentheorie die Amide, die Aminsäuren und auch die Imide der zweibasischen Säuren darstellt, gehören diese Körper zu den Typen:

$$NH_3 \qquad 2\,NH_3 \qquad NH_3 + H_2\Theta$$

in welchen stets zwei Atome Wasserstoff durch das zweiatomige Säureradical ersetzt sind.

Diese Betrachtung ist immer möglich, wenn nicht mehr Sauerstoff in Form von Wasser austritt als typischer Sauerstoff im angewandten Salz vorhanden war. Sobald dies der Fall ist, sobald also Sauerstoff des Radicales selbst zur Verbrennung des austretenden Wasserstoffs verwendet wurde, muss die typische Betrachtung andere Radicale (kleiner gewordene Reste) in der Verbindung annehmen. Dies ist der Fall bei den Nitrilen.

Von den complicirteren und den gemischten Amiden können viele, wie die normalen Amide, mit Beibehaltung des Radicals der Säure, oder gleichzeitig des Radicals des Alkohols, durch rationelle Formeln dargestellt werden. Z. B.:

Diacetamid.	Aethylacetamid.	Aethyldiacetamid.
$\left.\begin{array}{r}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C_2H_3\Theta\\C_2H_5\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}C_2H_3\Theta\\C_2H_3\Theta\\C_2H_5\end{array}\right\}N$

Für andere dagegen erleidet, wie bei Bildung der Nitrile das Radical selbst Veränderung.

1011. Nach der Typentheorie sind also für einatomige Radicale die wahren Amide Verbindungen die sich vom Typus NH_3 ableiten. Da der Typus stets 1 Mol. NH_3 ist, werden sie bisweilen als Monamine bezeichnet. Man unterscheidet je nach dem 1, 2 oder 3 Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Radicale ersetzt sind: primäre, secundäre und tertiäre Amide.

Zweiatomige Radicale können entweder 2 Atome Wasserstoff von einem Molecül NH_3 oder zwei Atome Wasserstoff, die zwei Molecülen NH_3 zugehören, ersetzen; sie können endlich, indem sie an die Stelle von zwei Atomen Wasserstoff treten, von welchen das eine dem Ammoniak, das andere dem Wasser zugehört, 1 Mol. NH_3 und 1 Mol. $H_2\Theta$ zu einem untheilbaren Molecül zusammenhalten. Man hat so:

Imid.	Amid.	Aminsäure.
$\left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{R}\\H\end{array}\right\}N$	$\left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{R}\\H_2\\H_2\end{array}\right\}N_2$	$\begin{array}{rl}H & \\ H & \}N\\ \overset{\prime\prime}{R} & \\ H & \}\Theta\end{array}$

Das Amid eines zweiatomigen Radicals wird, insofern es sich vom Typus: $2\,NH_3$ ableitet, bisweilen als **Diamid** bezeichnet.

In allen diesen Verbindungen ist der vom Typus noch vorhandene Wasserstoff durch andere Radicale ersetzbar; und zwar durch Metalle, durch die Radicale der Alkohole oder durch die Radicale der Säuren. Solche Verbindungen sind dann complicirtere oder gemischte Amide. Die gleich zu besprechenden Amide der Kohlensäure geben zahlreiche Beispiele der Art. Hier mag nur im Allgemeinen noch erwähnt werden, dass es für die aus den **Aminsäuren** durch Eintritt anderer Radicale, namentlich der Alkoholradicale, entstehenden Verbindungen von wesentlichem Einfluss ist, ob der typische Wasserstoff des Ammoniaks oder der des Wassers ersetzt wird. Tritt ein Alkoholradical an die Stelle des dem Wassertyp zugehörigen Wasserstoffs, so zeigt die Substanz das Verhalten eines Aethers; sie ist der Aether der Aminsäure. Wird dagegen Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt, so behält das Product die Eigenschaften einer einbasischen Säure, gerade weil der dem Wassertyp zugehörige (basische) Wasserstoff noch vorhanden ist.

Dass **zweiatomige Radicale** ausser diesen einfachen Amiden noch zahlreiche complicirtere Amide zu bilden im Stande sind, ergibt sich von selbst aus der der Typentheorie zu Grunde liegenden Vorstellung: dass zweiatomige Radical, wenn sie mehrmals in die Typen eintreten, eine grössere Anzahl von Molecülen zusammenzuhalten im Stande sind. Das Radical Carbonyl (d. h. die Kohlensäure) gibt besonders viel amidartige Verbindungen der Art.

Amide der Kohlensäure.

Wendet man die im Vorhergehenden mitgetheilten Betrachtungen 1012.
auf die Carbonylverbindungen an, so ergeben sich zunächst die folgenden vier **normalen Amide der Kohlensäure**.

Aus dem sauren Ammoniaksalz:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}\Theta}\\ H.NH_4\end{matrix}\right\}\Theta_2 - H_2\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{''}{\text{Є}\Theta}\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} = \text{Carbaminsäure.}$$

$$- 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}N = \text{Carbimid (Cyansäure).}$$

aus dem neutralen Ammoniaksalz:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}\Theta}\\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\text{Є}\Theta}\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \text{Carbamid (Harnstoff).}$$

$$- 4H_2\Theta = \text{(unmöglich)} \quad \text{Nitril.}$$

(Das Nitril der Kohlensäure ist unmöglich, weil der im neutralen Ammoniaksalz enthaltene Sauerstoff zu seiner Bildung nicht ausreicht.)

An diese normalen Amide schliessen sich zunächst diejenigen aus dem neutralen Ammoniaksalz entstehenden Verbindungen an, zu deren Bildung die beiden Ammonium dieses Salzes ungleich viel Wasser verlieren, nämlich:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}\Theta'' \\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - H_2\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2 \\ \text{Ꞓ}\Theta''\end{matrix}\right\}N \\ \left.\begin{matrix} \\ NH_4\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} \quad \text{Carbaminsaures Ammoniak.}$$

$$- 3H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}'' \\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}N \\ H \\ H\end{matrix}\right\}N \quad \text{Cyanamid.}$$

Die letztere dieser Verbindungen kann, wie oben erwähnt, als Amid des Imids betrachtet werden, sie ist das Amid der Cyansäure.

Man kann sich endlich vorstellen, dass das neutrale Ammoniaksalz zwei Molecüle Wasser verliert, die nicht wie bei Bildung des Amids aus den beiden Ammonium herrühren, zu deren Bildung vielmehr ein Ammonium unzersetzt geblieben ist, während das andere allen Wasserstoff verloren hat. Es wäre:

$$\left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}\Theta'' \\ (NH_4)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 - 2H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\text{Ꞓ}\Theta'' \\ NH_4\end{matrix}\right\}N = \text{Cyansaures Ammoniak.}$$

Diese Verbindung, das Ammoniaksalz des Imids ist natürlich mit dem Amid, dem Harnstoff, metamer.

1013. Complicirtere Amide der Kohlensäure, das heisst Verbindungen, die im Allgemeinen als Kohlensäure + Ammoniak — Wasser betrachtet werden können, existiren in sehr grosser Anzahl. Im Folgenden sind die Bildungsgleichungen dieser Amide zusammengestellt. In diesen Gleichungen ist, weil das Hydrat der Kohlensäure nicht existirt, die Formel des Kohlensäureanhydrids benutzt, so dass dieselben demnach mit den oben für die normalen Amide gegebenen Bildungsformeln nicht direct vergleichbar sind.

$$\begin{matrix}\text{I.} & 2\,\text{Ꞓ}\Theta_2 + 2\,NH_3 - 1\,H_2\Theta = \text{Ꞓ}_2H_4N_2\Theta_3 & \text{Allophansäure.} \\ & 2\,\text{Ꞓ}\Theta_2 + 3\,NH_3 - 2\,H_2\Theta = \text{Ꞓ}_2H_5N_3\Theta_2 & \text{Biuret.} \\ & 3\,\text{Ꞓ}\Theta_2 + 3\,NH_3 - 3\,H_2\Theta = \text{Ꞓ}_3H_3N_3\Theta_3 & \text{Cyanursäure.}\end{matrix}$$

Da in diesen drei Verbindungen das austretende Wasser niemals mehr als die Hälfte des Sauerstoffs der Kohlensäure enthält, so können dieselben noch durch typische Formeln dargestellt werden, in welchen das Radical Carbonyl je zwei Atome Wasserstoff ersetzt. Diese drei Verbindungen schliessen sich also noch enge an das wahre Amid der Kohlensäure (Harnstoff) und an das Imid (Cyansäure) an. Man hat:

Allophansäure.	Biuret.	Cyanursäure.
$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}$ $H \} N$ $\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}$ $M \} \Theta$	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}$ $H \} N$ $\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}$ $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$	$\left.\begin{matrix} (\Theta\Theta)_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} N_3$

Die Ursache des Zusammenhangs der verschiedenen Molecüle der Typen ist, nach den leitenden Ideen der Theorie der mehratomigen Radicale, durch den mehrmaligen Eintritt des Radicals Carbonyl verständlich.

Dieselben Verbindungen können indess auch durch Formeln ausgedrückt werden, in welchen das Radical Cyan angenommen ist, wie dies früher (§. 576) für die Cyanursäure geschah. Nur ist dann keinerlei Ursache des Zusammenhängens der verschiedenen Gruppen ersichtlich. Man hätte etwa:

Allophansäure.	Biuret.	Cyanursäure.
$\left.\begin{matrix} Cy_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_2 \\ \Theta \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} Cy_2 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} H_2 \\ N \end{matrix}$	$\left.\begin{matrix} Cy_3 \\ H_3 \end{matrix}\right\} \Theta_3$

II. In den folgenden amidartigen Verbindungen der Kohlensäure ist der in Form von Wasser austretende Sauerstoff stets **grösser** als die Hälfte, d. h. als der typische Sauerstoff der in Wirkung tretenden Kohlensäure. 1014.

$$6\Theta\Theta_2 + 7NH_3 - 9H_2\Theta = \Theta_6N_7H_3\Theta_3$$

Cyamelursäure.

$$3\Theta\Theta_2 + 4NH_3 - 4H_2\Theta \text{ oder: } 6\Theta\Theta_2 + 8NH_3 - 8H_2\Theta = \Theta_6N_8H_8\Theta_4$$

Melanurensäure.

$$6\Theta\Theta_2 + 9NH_3 - 9H_2\Theta = \Theta_6N_9H_9\Theta_3$$

Ammelid.

$$3\Theta\Theta_2 + 5NH_3 - 5H_2\Theta \text{ oder: } 6\Theta\Theta_2 + 10NH_3 - 10H_2\Theta = \Theta_6N_{10}H_{10}\Theta_2$$

Ammelin.

$$6\Theta\Theta_2 + 11NH_3 - 12H_2\Theta = \Theta_6N_{11}H_9$$

Melam.

$$3\Theta\Theta_2 + 6NH_3 - 6H_2\Theta \text{ oder: } 6\Theta\Theta_2 + 12NH_3 - 12H_2\Theta = \Theta_6N_{12}H_{12}$$

Melamin.

$$9\Theta\Theta_2 + 13NH_3 - 18H_2\Theta = \Theta_9N_{13}H_3$$

Mellonwasserstoff.

$$\text{und endlich: } 1\Theta\Theta_2 + 3NH_3 - 2H_2\Theta = \Theta N_3H_5$$

Guanidin.

Alle diese Substanzen können nicht mehr durch Formeln dargestellt werden, in welchen das Radical Carbonyl angenommen ist, weil von diesem Radical nur der Kohlenstoff selbst übrig geblieben ist. Sie gleichen demnach dem Cyanamid und können wie dieses entweder durch Formeln ausgedrückt werden, in welchen das Radical Cyan angenommen ist, oder auch durch Formeln, in welchen der Kohlenstoff selbst als

vieratomiges Radical betrachtet wird (vgl. §. 392). Nach der ersteren Betrachtungsweise sind die meisten dieser Verbindungen früher beschrieben (vgl. §. 602), aber es war nöthig hier ihre Beziehungen zur Kohlensäure hervortreten zu lassen.

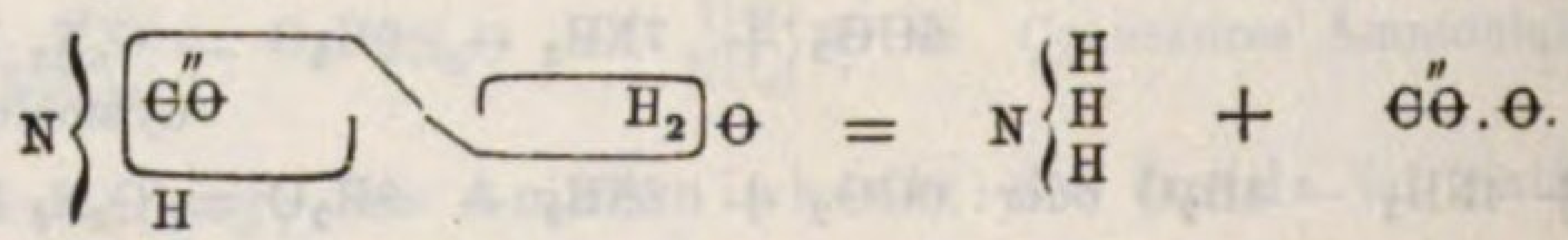
Das Guanidin, ein Zersetzungsproduct des Guanins, wird gelegentlich dieses beschrieben; man kann ihm nach den beiden eben erwähnten Betrachtungsweisen eine der folgenden Formeln beilegen:

$$\left.\begin{matrix}\Theta N\\ H_5\end{matrix}\right\}N_2 \quad \text{oder:} \quad \left.\begin{matrix}\overset{IV}{\Theta}\\ H_5\end{matrix}\right\}N_3$$

1015. Es mögen nun zunächst diejenigen **Bildungs- und Zersetzungsweisen** der wichtigsten der eben erwähnten Körper besprochen werden, durch welche dieselben als amidartige Verbindungen der Kohlensäure charakterisirt sind.

Die Cyansäure (vgl. §. 576) zerfällt bei Einwirkung von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak. Nach Auffassung der Typentheorie wird dabei das Radical Carbonyl, welches zwei Atome Wasserstoff des Ammoniaks ersetzte, gegen die zwei Atome Wasserstoff des Wassers ausgetauscht.

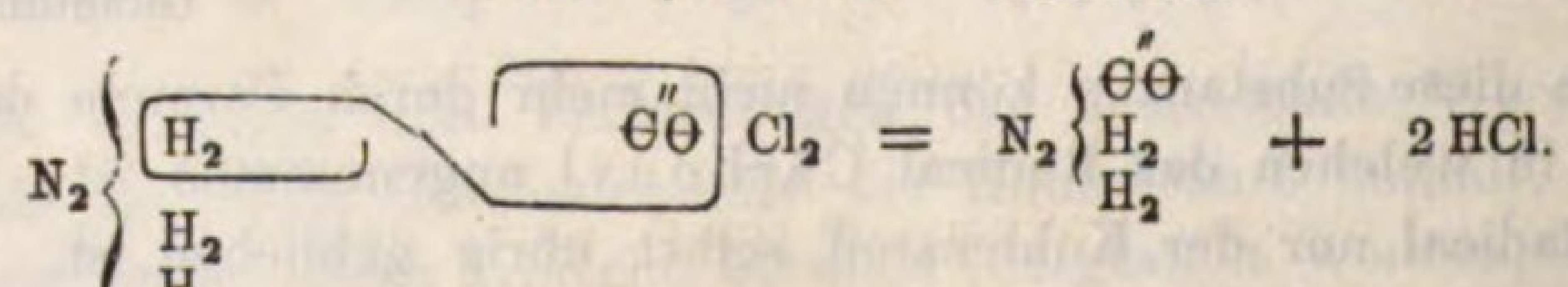
Cyansäure. Kohlensäure.



Bei Bildung der Cyansäure durch Oxydation der Cyanwasserstoffsäure (oder eigentlich bei Bildung cyansaurer Salze durch Oxydation von Cyanmetallen) geht das Nitril der Ameisensäure über in das Imid der Kohlensäure, gerade so wie die Ameisensäure selbst oder wie das Kohlenoxyd sich zu Kohlensäure oxydirt, nur erfolgt diese Oxydation ohne dass die stickstoffhaltige Gruppe zerfällt.

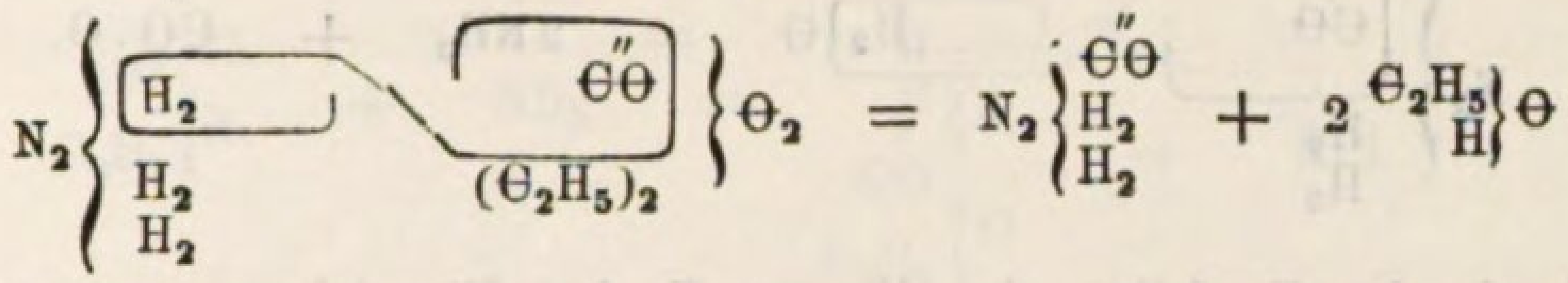
1016. Der Harnstoff, das Amid der Kohlensäure, kann wie Natanton*) 1856 gezeigt hat, durch die beiden Reactionen erhalten werden, nach welchen im Allgemeinen Amide gebildet werden. Nämlich: durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid der Kohlensäure (Carbonylchlorid, Phosgen) und durch Einwirkung von Ammoniak auf einen Aether der Kohlensäure:

Carbonylchlorid. Harnstoff.



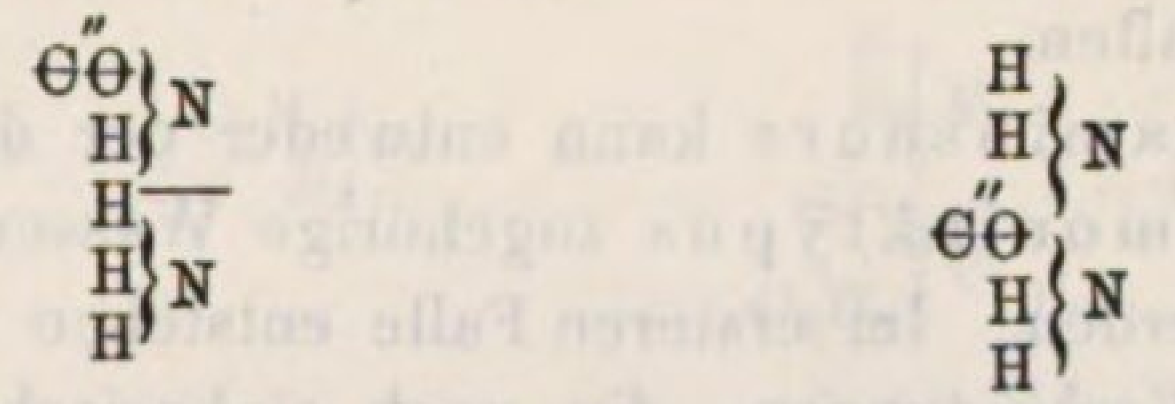
*) Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 287.

Kohlensäure-äthyläther. Harnstoff. Alkohol.



Der **Harnstoff** entsteht ferner aus **cyansaurem Ammoniak** durch eine Umlagerung der Atome im Molecül. Man kann annehmen, dass das zweiatomige Radical Carbonyl, welches vorher zwei Atome Wasserstoff in einem Molecül Ammoniak ersetzte und so Cyansäure erzeugte (an die sich zur Bildung des Ammoniaksalzes ein zweites Molecül Ammoniak angelagert hatte) seine Stellung in der Weise umändert, dass es jetzt zwei den verschiedenen Ammoniakmolecülen zugehörige Wasserstoffatome ersetzt. — Genau das Umgekehrte dieser Reaction findet dann statt, wenn bei Zersetzungen des Harnstoffs (z. B. bei Einwirkung von von Phosphorsäureanhydrid) Cyansäure entsteht. Das folgende Schema versinnlicht diese Reactionen:

Cyansaurer Ammoniak. Harnstoff.



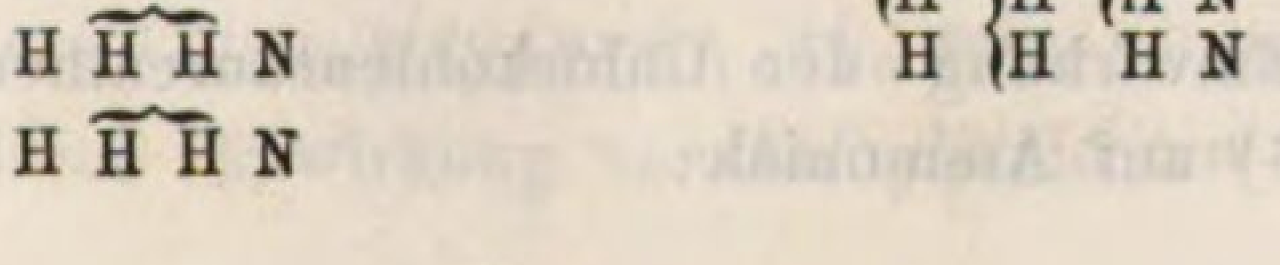
Beide Reactionen finden sich gewissermassen vereinigt, wenn der Harnstoff in **Biuret** übergeht. Es lagert sich dabei das Radical Carbonyl in der Weise um, dass zwei Harnstoffmolecüle vereinigt werden, während sich ein Molecül Ammoniak ablöst.

Aehnliche Umlagerungen des Radicals Carbonyl erklären den Uebergang der Cyansäure in ihre polymerenModificationen *); die Bildung der Cyanursäure aus Harnstoff etc.

Der **Harnstoff** ist weiter als Amid der Kohlensäure dadurch charakterisirt, dass er durch Aufnahme von Wasser zu Kohlensäure und Ammoniak zerfällt; eine Zersetzung die ebenfalls als Austausch des Radicals Carbonyl gegen zwei Atome Wasserstoff aufgefasst werden kann:

*) Die Umwandlung von Cyansäure in Cyanursäure kann man sich etwa durch das folgende Schema versinnlichen:

3 Mol. Cyansäure. 1 Mol. Cyanursäure.



Harnstoff.

$$N_2\left\{\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}\Theta}\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right. \quad H_2\Theta \;=\; 2\,NH_3 \;+\; \overset{''}{\mathrm{C}\Theta}.\Theta.$$

Auch das Zerfallen des Harnstoffs bei Einwirkung von salpetriger Säure (vgl. §. 1030) zeigt, dass er das Amid der Kohlensäure ist.

Gemischte Amide der Kohlensäure.

1017. Die gemischten Amide können, wie oben erwähnt (§. 1011), betrachtet werden als einfachere Amide, in welchen Wasserstoff durch Radicale, seien es nun Radicale der Alkohole oder Radicale der Säuren, ersetzt ist. Die meisten derartigen Abkömmlinge der Kohlensäure entstehen indess nicht indem man die betreffenden Radicale in die schon fertig gebildeten Amide einführt, sie werden vielmehr in den meisten Fällen durch Reactionen erhalten, die denjenigen durch welche die einfachen Amide entstehen völlig analog sind, bei welchen aber statt der normalen Substanzen Körper auf einander einwirken, welche schon die betreffenden Radicale enthalten.

1018. In der Carbaminsäure kann entweder der dem Wassertypus oder der dem Ammoniaktypus zugehörige Wasserstoff durch Alkoholradicale ersetzt werden. Im ersteren Falle entstehen neutrale Aether; im zweiten dagegen Verbindungen, die noch einbasische Säuren sind (vgl. §. 1011). Z. B.:

Carbaminsäure-äthyläther.	Aethylcarbamin-säure.
$\left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{\mathrm{C}\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}\Theta}\\ \mathrm{C}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\\mathrm{C}_2H_5\\\overset{''}{\mathrm{C}\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$

Die Aether der Carbaminsäure (Urethane) entstehen durch verschiedene Reactionen. Z. B.: wenn Aether der Kohlensäure auf Ammoniak einwirken:

Kohlensäure-äthyläther. Carbaminsäure-äthyläther. Alkohol.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\mathrm{C}\Theta}\\(\mathrm{C}_2H_5)_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \;+\; NH_3 \;=\; \left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{\mathrm{C}\Theta}\end{matrix}\right\}N \left.\begin{matrix}\\ \mathrm{C}_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta \;+\; \left.\begin{matrix}\mathrm{C}_2H_5\\H\end{matrix}\right\}\Theta$$

Ferner bei Einwirkung der Chlorkohlensäureäther (Chlorameisensäureäther) (§. 836) auf Ammoniak:

Chlorkohlensäure-äthyläther.				Carbaminsäure-äthyläther.		
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta} \\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl \\ \Theta\end{matrix}$	+	NH_3	=	$\left.\begin{matrix}H \\ H \\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	+	HCl.

Sie entstehen ausserdem bei Einwirkung von Carbimid (Cyansäure) auf Alkohole:

Cyansäure.		Alkohol.		Carbaminsäure-äthyläther.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta} \\ H\end{matrix}\right\}N$	+	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\left.\begin{matrix}H \\ H \\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$

und endlich bei Einwirkung von Chlorcyan auf Alkohole:

Cyanchlorid.		Alkohol.		Carbaminsäure-äthyläther.		Aethylchlorid.
$\Theta N . Cl$	+	$2\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5 \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\left.\begin{matrix}H \\ H \\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$\Theta_2H_5 . Cl$.

Das Verhalten der Carbaminsäureäther zeigt deutlich, dass das Alkoholradical den dem Typus Wasser zugehörigen Wasserstoff ersetzt. Sie zerfallen nämlich bei Einwirkung von Alkalien in Kohlensäure, Ammoniak und den betr. Alkohol und liefern bei Einwirkung von Ammoniak Harnstoff und Alkohol.

Die oben erwähnte Aethylcarbaminsäure und entsprechende Verbindungen sind bis jetzt nicht in freiem Zustand bekannt, aber man kann, der Analogie nach, das bei Einwirkung von Kohlensäure(anhydrid) auf Aethylamin entstehende Salz als das Aethylaminsalz der Aethylcarbaminsäure betrachten. Dieses Salz zerfällt leicht zu Kohlensäure und Aethylamin.

Das Imid der Kohlensäure, die Cyansäure, ist eine einbasische 1019.
Säure; ihr Wasserstoff kann durch Alkoholradicale ersetzt werden. Die so entstehenden Aetherarten der Cyansäure sind §§. 637, 671, beschrieben.

Im Amid der Kohlensäure, d. h. im Harnstoff, kann der Was- 1020.
serstoff entweder durch Alkoholradicale oder durch Säureradicale ersetzt werden.

Harnstoffe, welche Alkoholradicale enthalten, konnten bis jetzt nicht durch Einwirkung von Aethyljodid auf Harnstoff dargestellt

werden *). Man erhält sie durch Reactionen, die der Bildung des normalen Harnstoffs völlig analog sind. Gerade so nämlich wie bei Einwirkung von normaler Cyansäure auf normales Ammoniak der normale Harnstoff entsteht:

$$N.\overset{''}{\Theta}\Theta.H \quad + \quad NH_3 \quad = \quad N_2.\overset{''}{\Theta}\Theta.H_4$$

so liefert einerseits normale Cyansäure mit den Ammoniakbasen, welche Alkoholradicale enthalten, modificirte Harnstoffe, in welchen diese Alkoholradicale enthalten sind. Z. B.:

Cyansäure.		Aethylamin.		Aethylharnstoff.
$N.\overset{''}{\Theta}\Theta.H$	+	$N(\Theta_2H_5)H_2$	=	$N_2.\overset{''}{\Theta}\Theta.(\Theta_2H_5)H_3$
		Diäthylamin.		Diäthylharnstoff.
$N.\overset{''}{\Theta}\Theta.H$	+	$N(\Theta_2H_5)_2H$	=	$N_2.\overset{''}{\Theta}\Theta.(\Theta_2H_5)_2H_2$

Andererseits aber werden solche Verbindungen erhalten, wenn die Aether der Cyansäure auf Ammoniak oder auf Ammoniakbasen einwirken. Z. B.:

Cyansäureäthyläther.				Aethylharnstoff.
$N.\overset{''}{\Theta}\Theta.(\Theta_2H_5)$	+	NH_3	=	$N_2.\overset{''}{\Theta}\Theta.(\Theta_2H_5)H_3$
		Aethylamin.		Diäthylharnstoff.
$N.\overset{''}{\Theta}\Theta.(\Theta_2H_5)$	+	$N(\Theta_2H_5)H_2$	=	$N_2.\overset{''}{\Theta}\Theta.(\Theta_2H_5)_2H_2$

Bemerkenswerth ist noch, dass der Diäthylharnstoff, der wie aus den erwähnten Beispielen ersichtlich durch zwei verschiedene Reactionen erhalten werden kann, nicht identisch ist; dass vielmehr zwei isomere Diäthylharnstoffe existiren, von welchen der eine bei Einwirkung von Alkalien Ammoniak und Diäthylamin, der andere dagegen zwei Molecüle Aethylamin entwickelt **). Die verschiedenen Bildungsweisen der beiden Substanzen erklären diese Verschiedenheit, von der man sich auch durch die Formeln Rechenschaft geben kann:

Aus Cyansäure und Diäthylamin.	Aus Cyansäureäther und Aethylamin.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N \quad \overset{''}{\Theta}\Theta \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N \quad \overset{''}{\Theta}\Theta \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}N$

Ausser der eben erwähnten Metamerie der beiden Diäthylharnstoffe, die auch für die Dimethylharnstoffe von verschiedener Darstellung beobachtet worden

*) Weltzien.

**) Volhard, Compt. rend. LII. 666.

ist, kommen bei den zusammengesetzten Harnstoffen noch andere Fälle von Isomerie vor. So ist der Aethylharnstoff isomer mit dem Dimethylharnstoff; aber der erstere liefert als Zersetzungsproducte Ammoniak und Aethylamin, während der letztere 2 Mol. Methylamin erzeugt.

Zusammengesetzte Harnstoffe, die mehr als zwei Alkoholradicale enthalten, sind bis jetzt nicht bekannt *).

Harnstoffe, welche Säureradicale enthalten, wurden 1854 gleichzeitig von Zinin **) und Moldenhauer ***) entdeckt. Sie entstehen bei Einwirkung des Chlorids einer Säure auf normalen Harnstoff. Z. B.:

Harnstoff. Acetylchlorid. Acetylharnstoff.

$$\left.\begin{matrix} N\left\{\begin{matrix}\boxed{H}\\ H\end{matrix}\right.\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ N\left\{\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right.\end{matrix}\right. \quad \boxed{\Theta_2H_3\Theta}.Cl \quad = \quad N_2.\overset{''}{\Theta\Theta}.(\Theta_2H_3\Theta)H_3 \; + \; HCl.$$

Sie erleiden beim Erhitzen Zersetzung, indem sie (genau wie der normale Harnstoff) Cyanursäure und ein Amid liefern. Z. B.:

Acetylharnstoff. Cyanursäure. Acetamid.

$$3\,(N_2.\overset{''}{\Theta\Theta}.(\Theta_2H_3\Theta)H_3) \;=\; \Theta_3N_3\Theta_3H_3 \;+\; 3\,(NH_2.\Theta_2H_3\Theta.)$$

Von denjenigen gemischten Amiden, die sich von complicirteren Amiden der Kohlensäure ableiten, erwähnen wir die folgenden. 1021.

Die Cyanursäure, das verdreifachte Imid der Kohlensäure, bildet Aether und Aethersäuren, die §. 682 beschrieben sind. An diese Aetherarten der Cyanursäure schliesst sich direct das von Limpricht durch Einwirkung von Kalilauge auf Cyanursäureäther erhaltene ölförmige Product an, dessen §. 682 erwähnt wurde ($\Theta_8H_{17}N_3\Theta_2$). Die Beziehungen dieses Körpers zur Cyanursäure und ihren Aethern und zum Biuret sind aus den folgenden Formeln ersichtlich:

Cyanursäure.	Biäthylcyanursäure.	Cyanursäureäther.	Oeliges Product.	Biuret.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N_3$	$\left.\begin{matrix}H_2\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ H\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N_3$

*) Vgl. Brüning, Ann. Chem. Pharm. CIV. 200.

**) Ann. Chem. Pharm. XCII. 403.

***) ibid. XCIV. 100.

Es kann demnach als Biuret betrachtet werden, in welchem drei Wasserstoffatome durch Aethyl ersetzt sind; oder als Cyanursäureäther, der bei Einwirkung des Kali's und unter Bildung von Kohlensäure eines von den drei Carbonylradicalen gegen die äquivalente Menge Wasserstoff ausgetauscht hat.

Hierher gehört ferner die bei Einwirkung von Cyansäure auf Aldehyd entstehende Trigensäure (§. 848); sie zeigt die folgenden Beziehungen:

$$\underset{\text{Cyanursäure.}}{\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ H_3\end{array}\right\}N_3}\qquad\qquad \underset{\text{Trigensäure.}}{\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ H_3\end{array}\right\}N_3}\qquad\qquad \underset{\text{Biuret.}}{\left.\begin{array}{c}H_2\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ H_3\end{array}\right\}N_3}$$

Ihre Bildung kann aufgefasst werden als Umwandlung von Cyansäure in Cyanursäure mit gleichzeitigem Austausch von Carbonyl gegen die Gruppe: $\overset{''}{\Theta_2H_4}$ des Aldehyds.

1022. Substanzen von etwas complicirterer Zusammensetzung, insofern sie sich von vier Molecülen Ammoniak als Typus ableiten, sind die harnstoffartigen Verbindungen, die Volhard *) in neuester Zeit durch Einwirkung von Cyansäure und Cyansäureäther auf Aethylenbasen (Aethylendiamin §. 978) erhalten und als Aethylenharnstoffe beschrieben hat:

$$\underset{\text{Aethylenharnstoff}}{\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ H_6\end{array}\right\}N_4}\qquad\qquad \underset{\text{Diäthyläthylenharnstoff}}{\left.\begin{array}{c}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ (\Theta_2H_5)_2\\ H_4\end{array}\right\}N_4}$$

Man erhält diese Körper durch Einwirkung von cyansaurem Silber auf salzsaures Aethylendiamin oder durch Einwirkung von Cyansäureäthyläther auf Aethylendiamin. Die Reaction ist genau dieselbe wie die Bildung des Harnstoffs bei Einwirkung von Cyansäure auf Ammoniak oder wie die oben erwähnte Bildung der äthylirten Harnstoffe. Aber während bei diesen Reactionen, bei welchen ein Molecül Ammoniak oder die von einem Molecül Ammoniak sich ableitende Aminbase in Reaction treten, nur ein Molecül Cyansäure gebunden wird; vereinigt sich das vom Typus $2\,NH_3$ sich ableitende Aethylendiamin mit zwei Molecülen

*) Compt. rend. LII. 664.

Cyansäure oder Cyansäureäther, gerade so wie es zur Bildung der Salze sich mit zwei Mol. Salzsäure u. s. w. verbindet.

Cyansäure.		Aethylendiamin.		Aethylenharnstoff.
$2\,N(\overset{''}{\Theta\Theta}).H$	$+$	$N_2(\Theta_2\overset{''}{H_4}).H_4$	$=$	$N_4(\overset{''}{\Theta\Theta})_2.(\Theta_2\overset{''}{H_4})H_6$
Cyansäureäther.		Aethylendiamin.		Diäthyläthylenharnstoff.
$2\,N.(\overset{''}{\Theta\Theta}).(\Theta_2H_5)$	$+$	$N_2(\Theta_2\overset{''}{H_4})H_4$	$=$	$N_4(\overset{''}{\Theta\Theta})_2(\Theta_2\overset{''}{H_4})(\Theta_2H_5)_2H_4$

Eine mit dem eben erwähnten Diäthyläthylenharnstoff gleich zusammengesetzte, aber in den Eigenschaften verschiedene Substanz wird erhalten, wenn salzsaures Diäthyläthylendiamin auf cyansaures Silber einwirkt.

Cyansäure.		Diäthyläthylendiamin.		Diäthyläthylenharnstoff.
$2\,N(\overset{''}{\Theta\Theta})H$	$+$	$N_2(\Theta_2\overset{''}{H_4})(\Theta_2H_5)_2H_2$	$=$	$N_4(\overset{''}{\Theta\Theta})_2(\Theta_2\overset{''}{H_4})(\Theta_2H_5)_2H_4$

Die beiden Diäthyläthylenharnstoffe stehen unter einander genau in derselben Beziehung wie die zwei isomeren Diäthylharnstoffe (§. 1020); der eine gibt bei Einwirkung von Kalilauge neben Kohlensäure Aethylamin und Aethylendiamin, der andere erzeugt Ammoniak und Diäthyläthylendiamin. Diese Verschiedenheit findet ihre Erklärung in der Entstehung der betreffenden Körper und kann in derselben Weise wie dies für die Diäthylharnstoffe geschah durch typische Formeln ausgedrückt werden. Etwa:

$$\begin{array}{ll} N\left\{\begin{array}{l}H_2\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{array}\right. & \\ N\left\{\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{array}\right. & \\ N\left\{\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{array}\right. & \\ N\left\{\begin{array}{l}H_2\end{array}\right. & \end{array} \quad \text{und} \quad \begin{array}{l} N\left\{\begin{array}{l}H\\ \Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{l}H\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{array}\right. \\ N\left\{\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right. \end{array}$$

1023. An diese Körper reiht sich in Bezug auf Bildungsweise und Zusammensetzung direct die von Hofmann *) durch Einwirkung von Cyansäureäther auf Harnstoff erhaltene Substanz an. Sie entsteht zum Diäthyläthylenharnstoff genau in derselben Beziehung wie die Cyanursäure zur Trigensäure (§. 1021):

Diäthyläthylenharnstoff.

$$\left.\begin{array}{r}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ (\Theta_2H_5)_2\\ H_4\end{array}\right\}N_4 \qquad \left.\begin{array}{r}\overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ (\Theta_2H_4)_2\\ H_4\end{array}\right\}N_4$$

*) Compt. rend. LII. 1011.

Die Substanz ist isomer mit dem Ammoniaksalz der Diäthylcyanursäure.

1024. Der **Allophansäureäthyläther** und das **Allophansäureglycol** entsprechen der Allophansäure selbst:

Allophansaures Baryt.	Allophansäure-äthyläther.	Allophansäure-glycol.
$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta\Theta} \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta\Theta} \\ Ba \end{matrix}\right\} \Theta$	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta\Theta} \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta\Theta} \\ \Theta_2H_5 \end{matrix}\right\} \Theta$	$\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta\Theta} \\ H \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta\Theta} \\ \Theta_2H_4 \end{matrix}\right\} \Theta$ $\left.\begin{matrix} H \end{matrix}\right\} \Theta$

Sie entstehen bei Einwirkung von Cyansäure auf Alkohol oder auf Glycol. Ihre Bildung erklärt sich durch Umlagerung des Radicals Carbonyl.

1025. Zu diesen amidartigen Verbindungen der Kohlensäure gehört auch noch das **Methyluramin**, ein Zersetzungsproduct des Kreatins (vgl. dieses. Es kann als Methylabkömmling des **Guanidin's** (§. 1014) betrachtet werden:

Guanidin.	Methyluramin.
$\left.\begin{matrix} \overset{IV}{\Theta} \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{IV}{\Theta} \\ \Theta H_3 \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_3$

und steht zu diesem in derselben Beziehung wie das **Aethylcyanamid** zum **Cyanamid** (vgl. §. 721).

An diese beiden Substanzen schliesst sich endlich eine von **Hofmann** *) in neuester Zeit durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf Cyansäureäther erhaltene Base an. Die krystallisirten Platin- und Golddoppelsalze dieser Base sind nach den Formeln:

$$\Theta_7H_{17}N_3,\ HCl,\ PtCl_2$$
$$\Theta_7H_{17}N_3,\ HCl,\ AuCl_3$$

zusammengesetzt, die Base kann demnach als dreifach äthylirtes Guanidin betrachtet werden:

Guanidin.	Methyluramin.	Triäthylcarbotriamin.
$\left.\begin{matrix} \overset{IV}{\Theta} \\ H_5 \end{matrix}\right\} N_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{IV}{\Theta} \\ (\Theta H_3) \\ H_4 \end{matrix}\right\} N_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{IV}{\Theta} \\ (\Theta_2H_5)_3 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_3$

*) Compt. rend. LII. 1289.

In freiem Zustand hält die Base hartnäckig 1 Mol. Wasser zurück und zeigt so die Zusammensetzung: $\Theta_7H_{17}N_3, H_2\Theta$. Beim Erhitzen erleidet sie Zersetzung, indem sie in Aethylamin und Diäthylharnstoff zerfällt:

$$\underset{\text{Triäthylcarbotriamin.}}{\Theta_7H_{17}N_3, H_2\Theta} = \underset{\text{Aethylamin.}}{(\Theta_2H_5)H_2N} + \underset{\text{Diäthylharnstoff.}}{\overset{''}{\Theta\Theta}.(\Theta_2H_5)_2H_2N_2}$$

Specielle Beschreibung der wichtigsten Amide der Kohlensäure.

Von den amidartigen Verbindungen, deren wichtigste Beziehungen 1026. im Vorhergehenden besprochen wurden, sind viele früher als Cyanverbindungen beschrieben worden; für andere genügt das oben Angegebene; in Betreff einzelner dagegen müssen noch weitere Details beigefügt werden.

Carbaminsäure. Wenn trocknes Ammoniak und trockne Kohlensäure zusammentreten, so verdichten sich stets zwei Volume des ersteren mit einem Volum des letzteren:

$$2\,NH_3 + \Theta\Theta_2 = \left.\begin{matrix} NH_2.\overset{''}{\Theta\Theta} \\ NH_4 \end{matrix}\right\}\Theta$$

zu einer weissen, stark nach Ammoniak riechenden Masse, die sich schon bei etwa 60° verflüchtigt. Die Dampfdichte dieser Substanz (gef.: 0,90) zeigt, dass das **carbaminsaure Ammoniak** beim Verflüchtigen wieder in Ammoniak und Kohlensäure zerfällt.

Bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf **carbaminsaures Ammoniak** entsteht unter Entwicklung von Kohlensäure sulfaminsaures Ammoniak. Salzsäuregas wirkt nur in der Hitze und erzeugt Kohlensäure und Ammoniak. Bei allen übrigen bis jetzt näher untersuchten Zersetzungen geht das carbaminsaure Ammoniak durch Aufnahme von Wasser in kohlensaures Ammoniak über; schon seine wässrige Lösung zeigt alle Reactionen des neutralen kohlensauren Ammoniaks.

Indessen erfolgt diese Umwandlung nicht augenblicklich und man erhält selbst beim Einleiten von Kohlensäure in wässriges Ammoniak eine Lösung, die erst nach einiger Zeit oder nach Erhitzen Kalk- und Barytsalze fällt (Kolbe).

Man hat bis jetzt weder die Carbaminsäure noch andere Salze dieser Säure darstellen können.

Aether der Carbaminsäure, Urethane (vgl. §. 1018). Die 1027. verschiedenen Bildungsweisen dieser Substanzen wurden oben besprochen; man kennt die folgenden:

Carbaminsäure-Methyläther (Urethylan) *) $\Theta_2H_5\,N\Theta_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\\\Theta H_3\end{matrix}\right\}\Theta$

Carbaminsäure-Aethyläther (Urethan) **) $\Theta_3H_7\,N\Theta_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$

Carbaminsäure-Amyläther (Amylurethan) ***) $\Theta_6H_{13}N\Theta_2 = \left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}N \quad \left.\begin{matrix}\\\Theta_5H_{11}\end{matrix}\right\}\Theta$

Die Urethane sind krystallisirbar und in trocknem Zustand ohne Zersetzung flüchtig.

Das Urethylan bildet luftbeständige Tafeln, die bei 52° schmelzen. Es siedet bei 177°; löst sich leicht in Wasser, weniger in Alkohol und noch weniger in Aether.

Das Urethan ist in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich; es krystallisirt leicht in grossen Blättchen; es schmilzt unter 100° und siedet bei etwa 180°.

Das Amylurethan krystallisirt aus siedendem Wasser in seidenglänzenden Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind; es schmilzt bei 66° und siedet bei 220°.

Carbamid, Harnstoff: $\Theta\Theta H_4N_2$.

1028. Diejenigen künstlichen Bildungsweisen des Harnstoffs, durch welche derselbe als Amid der Kohlensäure charakterisirt wird, sind §. 1016 zusammengestellt. Es wurde dort gezeigt, dass Ammoniak mit Carbonylchlorid (Phosgen) bei gewöhnlicher Temperatur, mit Kohlensäureäther bei 180° Harnstoff erzeugt; und dass das cyansaure Ammoniak durch moleculare Umlagerung in Harnstoff übergeht. Dass das Cyanamid sich durch Wasseraufnahme (bei Zusatz von etwas Salpetersäure) in Harnstoff umwandelt wurde §. 590 erwähnt. Als künstliche Bildungsweise ist ferner noch von Interesse, dass Oxamid beim Erwärmen mit Quecksilberoxyd unter Entwicklung von Kohlensäure Harnstoff bildet. (Williamson 1847):

Oxamid. Carbamid.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_2\Theta_2}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \overset{''}{Hg}\Theta = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\H_2\\H_2\end{matrix}\right\}N_2 + \Theta\Theta_2 + \overset{''}{Hg}$$

*) Dumas u. Peligot 1835. vgl. Liebig u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. LVIII. 52. Echevaria, ibid. LXXIX. 110.

**) Dumas 1833. vgl. Liebig u. Wöhler, Ann. Chem. Pharm. LIV. 370.

***) Medlock, ibid. LXXI. 104.

Diese Zersetzung des Oxamid's entspricht vollständig der Bildung von Kohlensäureäther aus Oxalsäureäther (§. 1008) und dem Zerfallen der Oxalsäure in Kohlensäure und Ameisensäure.

Der Harnstoff entsteht ferner als Zersetzungsproduct einiger Körper von complicirterer Zusammensetzung: Kreatin, Harnsäure, Allantoin etc.

Vorkommen. Der Harnstoff ist ein wichtiger Bestandtheil des Harns der Menschen und der Säugethiere, namentlich der Fleischfresser; auch der Harn der Vögel, Reptilien und die Nierensecrete einzelner niederen Thiere enthalten Harnstoff. Er findet sich in geringer Menge im Blut selbst gesunder Menschen und Thiere; bisweilen im Schweiss, im Fruchtwasser, in krankhaften Ergüssen und selbst in Geweben. Der Humor vitreus des Auges ist reich an Harnstoff (etwa 30 % der festen Bestandtheile, Millon); im Chylus und in der Lymphe verschiedener Thiere wurde er von Wurtz *) in neuerer Zeit nachgewiesen.

Historische Notizen. Der Harnstoff wurde 1773 von Rouelle d. J. entdeckt, 1799 von Fourcroy und Vauquelin näher untersucht. Wöhler lehrte 1828 seine Darstellung aus Cyansäure; Natanson **) beschrieb 1856 seine Bildung aus Carbonylchlorid und aus Kohlensäureäther.

Darstellung. I. Aus Harn. Man dampft Harn zur Trockne, zieht mit Alkohol aus, verdunstet wieder und erschöpft mit absolutem Alkohol. Die Lösung gibt beim Verdunsten schwach gefärbten Harnstoff. Oder: man fällt aus durch Eindampfen oder durch Gefrierenlassen concentrirtem Harn durch Zusatz von reiner Salpetersäure oder von Oxalsäure salpetersauren oder oxalsauren Harnstoff. Der oxalsaure Harnstoff kann durch Kreide zersetzt werden, wo nur Harnstoff in Lösung bleibt (Berzelius). Der salpetersaure Harnstoff wird in wässriger Lösung mit kohlensaurem Baryt oder kohlensaurem Kali zerlegt, der grösste Theil der entstandenen salpetersauren Salze durch Eindampfen und Krystallisirenlassen entfernt, und der in der Mutterlauge bleibende Harnstoff durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

II. Zweckmässiger ist die künstliche Darstellung des Harnstoffs aus cyansaurem Ammoniak. Man zersetzt cyansaures Kali durch schwefelsaures Ammoniak und trennt das in Wasser schwer- und in Alkohol unlösliche schwefelsaure Kali von dem in beiden Lösungsmitteln leicht löslichen, durch moleculare Umwandlung des cyansauren Ammoniaks entstandenen Harnstoff.

Besonders zweckmässig sind die folgenden Methoden: 1) Man erhitzt ein Gemenge von 28 Th. trocknem und gepulvertem Blutlaugensalz mit 14 Th. Braunstein auf einer Eisenplatte, zieht mit kaltem Wasser aus und setzt $20^1/_2$ Th. trocknes

*) Ann. Chem. Pharm. CXIII. 376.

**) ibid. XCVIII. 287. vgl. auch Neubauer, ibid. CI. 342.

schwefelsaures Ammoniak zu. Man decantirt von dem niederfallenden schwefelsauren Kali und entfernt durch wiederholtes Eindampfen und Erkaltenlassen die grösste Menge des schwefelsauren Kali's. Zuletzt dampft man zur Trockne und zieht mit siedendem Alkohol aus (Liebig). 2) Man bereitet durch Schmelzen von 8 Th. entwässertem Blutlaugensalz und 3 Th. kohlensaurem Kali Cyankalium, und führt dieses durch Eintragen von 15 Th. Mennige in cyansaures Kali über. Man löst in Wasser und setzt 8 Th. schwefelsaures Ammoniak zu. Das schwefelsaure Kali wird wie oben entfernt und die zur Trockne eingedampfte Masse mit heissem Weingeist ausgezogen (Clemm) *) Bei beiden Methoden enthält die weingeistige Harnstofflösung häufig etwas unzersetztes Blutlaugensalz, welches leicht durch vorsichtigen Zusatz von schwefelsaurem Eisenoxyduloxyd entfernt werden kann.

Eigenschaften. Der Harnstoff krystallisirt in farblosen Nadeln oder in grossen bisweilen wohl ausgebildeten Prismen, er schmeckt kühlend, dem Salpeter ähnlich. Er löst sich in seinem gleichen Gewicht kalten Wassers, in jedem Verhältniss in heissem Wasser; auch in Alkohol ist er leicht löslich (kalt in 5 Th., beim Sieden in 1 Th.), fast unlöslich dagegen in Aether. Er schmilzt bei 120° und erleidet bei stärkerem Erhitzen Zersetzung.

1029. Verbindungen. Der Harnstoff verbindet sich mit Säurehydraten, mit Metalloxyden und auch mit Salzen zu theilweise wohlcharakterisirten Verbindungen.

I. Verbindungen mit Säuren.

Salzsaurer Harnstoff: $\Theta\Theta H_4N_2$, HCl entsteht unter Wärmeentwicklung bei Einwirkung von Salzsäuregas auf Harnstoff; man erhält so ein gelbes beim Erkalten krystallinisch erstarrendes Oel. Die Verbindung wird durch Wasser und schon durch feuchte Luft zersetzt und zerfällt beim Erhitzen (145°) in Salmiak und Cyanursäure.

Salpetersaurer Harnstoff: $\Theta\Theta H_4N_2$, $H\Theta_3N$. Diese für den Harnstoff besonders charakteristische Verbindung ist in Wasser ziemlich leicht in Salpetersäure aber sehr wenig löslich. Man erhält daher aus nicht zu verdünnten Harnstofflösungen durch Zusatz von Salpetersäure einen krystallinischen Niederschlag; eine concentrirte Harnstofflösung erstarrt mit Salpetersäure zu einem Brei von Krystallen. Der salpetersaure Harnstoff scheidet sich bei diesen Fällungen in glänzenden Blättchen aus, die unter dem Mikroskop als rhombische oder hexagonale Tafeln erscheinen, deren spitzerer Winkel = 82° ist. Beim langsamen Verdunsten oder beim Erkalten der warmen wässrigen Lösung erhält man bisweilen gut ausgebildete Prismen. Der salpetersaure Harnstoff löst sich in heissem Wasser leichter als in kaltem, auch von Alkohol wird er gelöst. Er zersetzt sich beim Erhitzen (140°), bei raschem Erhitzen unter Verpuffen.

Oxalsaurer Harnstoff: $2\,\Theta\Theta H_4N_2$, $\Theta_2\Theta_4H_2$, scheidet sich in Form dünner, meist büschelförmig vereinigter Krystallblättchen aus, wenn eine Harnstofflösung mit einer concentrirten Lösung von Oxalsäure vermischt wird. Er löst sich leicht in siedendem, weniger in kaltem Wasser, noch weniger in Alkohol; von überschüssiger Oxalsäure wird er aus der wässrigen Lösung gefällt.

*) Ann. Chem. Pharm. LXVI. 382.

II. Verbindungen mit Oxyden. Durch Eintragen von feuchtem Silberoxyd in eine Lösung von Harnstoff erhält man ein graues aus feinen Nadeln bestehendes Pulver: $2\,\Theta\Theta H_4N_2,\ 3\,Ag_2\Theta$.

Salpetersaures Quecksilberoxyd fällt aus einer mit Kali versetzten Harnstofflösung einen weissen, Quecksilberchlorid einen weissen in siedendem Wasser gelb werdenden Niederschlag. Der erstere ist: $\Theta\Theta H_4N_2,\ 2\,Hg\Theta$, der letztere: $2\,\Theta\Theta H_4N_2,\ 3\,Hg\Theta$. Bei Eintragen von Quecksilberoxyd in warme Harnstofflösung scheint die Verbindung: $\Theta\Theta H_4N_2,\ Hg\Theta$ zu entstehen.

III. Verbindungen mit Salzen.

Harnstoff-Chlornatrium: $\Theta\Theta H_4N_2,\ NaCl + H_2\Theta$; glänzende wohlausgebildete Prismen, die bei Verdunsten der gemischten Lösungen erhalten werden.

Harnstoff-Salpetersaures Natron: $\Theta\Theta H_4N_2,\ N\Theta_6Na + H_2\Theta$ scheidet sich beim Erkalten der heiss gemischten Lösungen aus.

Auch salpetersaures Kali, salpetersaurer Kalk und salpetersaure Magnesia geben mit Harnstoff krystallisirbare Verbindungen. Ebenso Cadmiumchlorid und Queskailberchlorid.

Das salpetersaure Silber bildet mit Harnstoff zwei Verbindungen:

$$\Theta\Theta H_4N_2,\ N\Theta_3Ag$$
$$\Theta\Theta H_4N_2,\ 2N\Theta_3Ag.$$

Die erstere wird in grossen rhombischen Prismen erhalten wenn kalte oder warme Lösungen von Harnstoff und salpetersaurem Silberoxyd gemischt werden. Die zweite wird, wenn das Silbersalz im Ueberschuss angewandt wurde, durch Verdunsten im luftleeren Raum in prismatischen Krystallen erhalten.

IV. Verbindungen von Harnstoff mit Salpetersäure und Quecksilberoxyd. Durch Zusatz von salpetersaurem Quecksilberoxyd zu einer Harnstofflösung wird ein weisser Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung je nach den Bedingungen verschieden ist.

Werden beide Lösungen sehr verdünnt und warm gemischt, so verwandelt sich der flockige Niederschlag rasch in ein weisses körniges Pulver (A). Giesst man zu einer Harnstofflösung so lange salpetersaures Quecksilberoxyd als noch ein Niederschlag entsteht und setzt man diesen längere Zeit einer Temperatur von 40° — 50° aus, so verwandelt er sich in sechsseitige durchsichtige Blättchen (B). Wird eine Lösung von salpetersaurem Harnstoff mit einer salpetersauren Lösung von salpetersaurem Quechsilberoxyd versetzt bis Trübung eintritt, so scheiden sich beim Stehen aus kleinen Tafeln bestehende krystallinische Krusten ab (C).

Die Zusammensetzung dieser drei Verbindungen ist nicht völlig festgestellt. Man weiss nicht ob sie salpetersauren Harnstoff und Quecksilberoxyd oder ob sie Harnstoff mit salpetersaurem Quecksilber und Quecksilberoxyd enthalten. Liebig gibt die Formeln:

$$A.\,C_2O_2H_4N_2,\ NO_5,\ 4HgO$$
$$B.\,C_2O_2H_4N_2,\ NO_5,\ 3HgO$$
$$C.\,C_2O_2H_4N_2,\ NO_5,\ 2HgO$$

Zersetzungen des Harnstoffs. Alle Zersetzungen des Harnstoffs sind leicht verständlich, wenn man denselben als Amid der Kohlensäure betrachtet. 1030.

1) Der Harnstoff zerfällt unter Aufnahme von Wasser in Kohlensäure und Ammoniak:

$$\Theta\Theta H_4N_2 + H_2\Theta = \Theta\Theta_2 + 2\,NH_3.$$

Diese Zersetzung findet statt wenn Harnstoff mit Wasser in zugeschmolzenen Röhren über 100° erhitzt wird, wenn er mit Bleizuckerlösung eingedampft, mit Kalilauge gekocht oder mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt wird. Dieselbe Zersetzung tritt auch ein beim Faulen des Harns.

2) Bei vielen Zersetzungen eliminirt der Harnstoff nur die Hälfte seines Stickstoffs als Ammoniak. Dabei geht das Carbamid (Harnstoff) über in Carbimid (Cyansäure). Statt der Cyansäure entsteht aber häufig die mit ihr polymere Cyanursäure.

Harnstoff. Cyansäure.

$$\Theta\Theta H_4N_2 = \Theta\Theta HN + H_3N$$

Wird Harnstoff mit salpetersaurem Silber eingedampft, so entsteht cyansaures Silber und salpetersaures Ammoniak (Wöhler und Liebig).

Erhitzt man Harnstoff mit Phosphorsäureanhydrid, so entsteht phosphorsaures Ammoniak und Cyansäure, zugleich mit Cyanursäure, Ammelid etc. (Weltzien) *). Wird Harnstoff für sich erhitzt, so entweicht Ammoniak und der Rückstand besteht aus Cyanursäure, Ammelid und Biuret (Wöhler und Liebig).

Erhitzt man die Verbindung des Harnstoffs mit Salzsäure, so tritt bei 145° Zersetzung ein, es entsteht Salmiak und Cyanursäure (De Vry) **).

Leitet man Chlor über schmelzenden Harnstoff, so entweicht Salzsäure und Stickstoff und es bleibt ein Gemenge von Salmiak und Cyanursäure (Wurtz) ***). vgl. §. 579:

$$6\,\Theta\Theta H_4N_2 + 3\,Cl_2 = 2\,\Theta_3\Theta_3H_3N_3 + 4\,NH_4Cl + 2\,HCl + N_2$$

3) Von salpetriger Säure (und ebenso von salpetrigsaurem Quecksilberoxydul) wird der Harnstoff zersetzt in Kohlensäure, Stickstoff und Wasser:

$$\Theta\Theta H_4N_2 + N_2\Theta_3 = \Theta\Theta_2 + 2\,H_2\Theta + 2\,N_2.$$

In derselben Weise wirkt unterchlorige Säure oder unterchlorigsaure Salze:

$$\Theta\Theta H_4N_2 + 3\,ClH\Theta = \Theta\Theta_2 + 3\,HCl + H_2\Theta + N_2$$

Erkennung und Bestimmung des Harnstoffs.

1031. Reiner Harnstoff kann leicht an seinem Verhalten beim Erhitzen erkannt werden. Zum Nachweis des Harnstoffes in thierischen Flüssigkeiten fällt

*) Ann. Chem. Pharm. CVII. 219.

**) ibid. LXI. 249.

***) ibid. LXIV. 307.

man den alkoholischen Auszug mit Salpetersäure und bestimmt mittelst des Mikrogoniometers, ob die gefällten Krystallblättchen den charakteristischen Winkel (82°) zeigen.

Zur quantitativen Bestimmung des Harnstoffs, namentlich im Harn, sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden.

Fällen des alkoholischen Harnauszugs mit Salpetersäure und Wägen des bei 100° getrockneten salpetersauren Harnstoffs gibt ungenaue Resultate. Die Methode von Bunsen benutzt das Zerfallen des Harnstoffs in Kohlensäure und Ammoniak. Man versetzt den Harnstoff mit ammoniakalischer Chlorbariumlösung, erhitzt die filtrirte Flüssigkeit in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 220°—240° und wägt den kohlensauren Baryt.

Ragsky *) und Heintz **) dampfen mit Schwefelsäure ein, ziehen aus der schwarzen Masse das gebildete schwefelsaure Ammoniak mit Wasser aus und wägen als Platinsalmiak. Millon ***) zersetzt mit einer Lösung von salpetrigsaurem Quecksilberoxyd und bestimmt die gebildete Kohlensäure durch die Gewichtszunahme eines mit Kali gefüllten Kugelapparates. Neubauer †) führt dieselbe Zersetzung in einem Fresenius-Will'schen Kohlensäureapparat aus und bestimmt Kohlensäure und Stickstoff aus dem Gewichtsverlust.

Liebig's Titrirmethode ††). Die von Liebig 1853 angegebene Methode zur Bestimmung des Harnstoffs durch Titration beruht auf der Fällbarkeit des Harnstoffs durch salpetersaures Quecksilberoxyd; und weiter darauf, dass der so erhaltene weisse Niederschlag durch kohlensaures Natron nicht zersetzt, also nicht gelb gefärbt wird.

Zur Bestimmung des Harnstoffs im Harn verfährt man in folgender Weise. Man vermischt 2 Vol. Harn mit 1 Vol. einer Barytlösung, die aus 2 Vol. kalt gesättigtem Barytwasser und 1 Vol kalt gesättigter Lösung von salpetersaurem Baryt besteht; man filtrirt vom gefällten phosphorsauren und schwefelsauren Baryt ab und tropft zu einer gemessenen Menge (etwa 15 C. C. m.) des Filtrats so lange von einer titrirten Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd bis eine herausgenommene Probe von kohlensaurem Natron gelb gefällt wird. Die Quecksilberlösung wird zweckmässig von solcher Verdünnung genommen, dass 1 C. C. m. genau 0,01 Grm. Harnstoff entspricht.

Von diesen Methoden der Harnstoffbestimmung geben die zwei ersten (Bunsen und Ragsky-Heintz) sehr genaue Resultate. Die Methode von Millon und Neubauer gibt wenig befriedigende Resultate †††). Liebig's Titrirmethode ist leicht und rasch ausführbar, die Resultate sind, wenn die nöthigen Correctionen (die hier nicht näher erörtert werden konnten) angebracht werden, sehr genau.

*) Ann. Chem. Pharm. LVI. 92.

**) Pogg, Ann. LXVI. 114.

***) Ann. Chem. Pharm. LXVIII. 370.

†) Jahresber. 1853. 702.

††) Ann. Chem. Pharm. LXXXV. 289.

†††) In Betreff der letzteren vgl. Gorup-Besanez, Anleit. z. zoochem. Analyse. S. 310. Anmerk.

1032. **Harnstoffe mit Alkoholradicalen** *). Es wurde oben (§. 1020) angegeben, dass diese Substanzen durch Reactionen erzeugt werden, die der Bildung des normalen Harnstoffs völlig analog sind; nämlich durch Einwirkung von Cyansäure oder Aetherarten der Cyansäure auf Ammoniak oder vom Ammoniak sich ableitende Alkoholbasen. Aus diesen Bildungsweisen ergeben sich direct die verschiedenen Darstellungsmethoden dieser zusammengesetzten Harnstoffe.

1) Man dampft Lösungen von cyansaurem Kali und schwefelsaurem Aethylamin oder Methylamin zur Trockne und zieht mit Alkohol aus.
2) Man lässt Cyansäure-methyläther, -äthyläther oder -amyläther auf Ammoniak, Methylamin, Aethylamin oder Amylamin einwirken.
3) Auch bei Einwirkung von Wasser auf die Aether der Cyansäure entstehen zusammengesetzte Harnstoffe und zwar solche, die zweimal dasselbe Alkoholradical enthalten. Die Reaction erfolgt dabei in zwei Phasen, die aus den folgenden Gleichungen verständlich sind:

Cyansäureäthyläther. — Kohlensäure. — Aethylamin.

$$1.\quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N + H_2\Theta = \Theta\Theta.\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N$$

Cyansäureäthyläther. — Aethylamin. — Diäthylharnstoff.

$$2.\quad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\\ H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ (\Theta_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

4) **Diäthylharnstoff** entsteht endlich bei Destillation des ölartigen Productes, welches durch Einwirkung von Kalilauge auf Cyanursäureäther erhalten wird (vgl. §. 1021); es wird dabei gleichzeitig Cyansäureäther erzeugt (Limpricht) **).

Cyansäureäther. — Diäthylharnstoff.

$$\Theta_6H_{17}N_3\Theta_2 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N + \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ (\Theta_2H_5)_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$$

Die zusammengesetzten Harnstoffe sind in ihren Eigenschaften dem normalen Harnstoff sehr ähnlich. Sie krystallisiren in meistens zerfliesslichen Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr löslich sind.

*) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. LXXI. 329. LXXX. 346.
**) ibid. CV. 396.

Sie bilden mit Salpetersäure krystallisirbare Verbindungen, vereinigen sich aber weniger leicht mit Säuren als der normale Harnstoff.

Beim Erhitzen werden diejenigen die nur ein Alkoholradical enthalten zu Cyansäure und einer Aminbase zerlegt. Der Dimethylharnstoff und der Diäthylharnstoff sind ohne Zersetzung flüchtig, oder werden vielmehr bei der Destillation aus den entstandenen Zersetzungsproducten (Cyansäureäther und Aethylamin) direct wieder erzeugt.

Beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid oder mit Salzsäure werden die zusammengesetzten Harnstoffe wie der normale Harnstoff zerlegt. Aus Diäthylharnstoff entsteht beim Erhitzen mit Salzsäuregas salzsaures Aethylamin und die Chlorwasserstoffsäureverbindung des Cyansäureäthyläthers:

Diäthylharnharnstoff.		Salzsaures Aethylamin.		Salzsaurer Cyansäureäther.

$$\left.\begin{matrix} ꞒΘ'' \\ (Ꞓ_2H_5)_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\}N_2 + 2\,HCl = \left.\begin{matrix} Ꞓ_2H_5 \\ H \\ H \end{matrix}\right\}N,HCl + \left.\begin{matrix} ꞒΘ'' \\ Ꞓ_2H_5 \end{matrix}\right\}N,HCl.$$

Durch Kochen mit Alkalien zerfallen die zusammengesetzten Harnstoffe in Kohlensäure und vom Ammoniak sich herleitende Basen.

Man kennt bis jetzt die folgenden zusammengesetzten Harnstoffe:

Methylharnstoff	$Ꞓ_2H_6ΘN_2$	=	$ꞒΘ''(ꞒH_3)H_3N_2$
Aethylharnstoff	$Ꞓ_3H_8ΘN_2$	=	$ꞒΘ''(Ꞓ_2H_5)H_3N_2$
Amylharnstoff	$Ꞓ_6H_{14}ΘN_2$	=	$ꞒΘ''(Ꞓ_5H_{11})H_3N_2$
Dimethylharnstoff	$Ꞓ_3H_8ΘN_2$	=	$ꞒΘ''(ꞒH_3)_2H_2N_2$
Methyläthylharnstoff	$Ꞓ_4H_{10}ΘN_2$	=	$ꞒΘ''(ꞒH_3)(C_2H_5)H_2N_2$
Diäthylharnstoff	$Ꞓ_5H_{12}ΘN_2$	=	$ꞒΘ''(Ꞓ_2H_5)_2H_2N_2$
Aethylamylharnstoff	$Ꞓ_8H_{18}ΘN_2$	=	$ꞒΘ''(Ꞓ_2H_5)(Ꞓ_5H_{11})H_2N_2$

Harnstoffe mit Säureradicalen *) werden durch Einwirkung des Säurechlorids auf Harnstoff erhalten (vgl. §. 1020). Man kennt bis jetzt die folgenden: 1033.

Acetylharnstoff	$Ꞓ_3H_6Θ_2N_2$	=	$ꞒΘ''(Ꞓ_2H_3Θ)H_3N_2$
Butyrylharnstoff	$Ꞓ_5H_{10}Θ_2N_2$	=	$ꞒΘ''(Ꞓ_4H_7Θ)H_3N_2$
Valerylharnstoff	$Ꞓ_6H_{12}Θ_2N_2$	=	$ꞒΘ''(Ꞓ_5H_9Θ)H_3N_2$

Es sind krystallisirbare Substanzen, die mit Säuren keine Verbin-

*) Zinin, Ann. Chem. Pharm. XCII. 403. Moldenhauer, ibid. XCIV. 100.

dungen eingehen und die beim Erhitzen Zersetzung erleiden, indem Cyansäure (oder Cyanursäure) und das betreffende Amid erzeugt wird.

In Betreff der übrigen Amide der Kohlensäure genügen die folgenden Angaben.

1034. Biuret: $\Theta_2H_5N_3\Theta_2 = (\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta})_2H_5N_3$ (vgl. §. 1013). Von Wiedemann *) 1848 entdeckt, entsteht wenn Harnstoff längere Zeit auf 150° — 170° erhitzt wird.

Man zieht den Rückstand mit Wasser aus, fällt aus der Lösung die Cyanursäure mit essigsaurem Blei, entfernt das Blei mit Schwefelwasserstoff und dampft ein.

Das Biuret wird aus Wasser in körnigen wasserhaltigen Krystallen $\Theta_2H_5N_3\Theta_2 + H_2\Theta$ erhalten, die in trockner Luft verwittern und in Wasser leicht löslich sind. Aus Alkohol krystallisirt es wasserfrei in langen Blättchen. Es zerfällt beim Erhitzen in Ammoniak und Cyanursäure:

$$\underset{\text{Biuret.}}{3\,\Theta_2H_5N_3\Theta_2} = \underset{\text{Cyanursäure.}}{2\,\Theta_3H_3N_3\Theta_3} + 3\,NH_3$$

1035. Allophansäure **). Man kennt nur die Aetherarten und das Barytsalz des als Allophansäure bezeichneten Amids der Kohlensäure. Wird das Barytsalz durch eine Säure zersetzt, so erhält man statt der Allophansäure deren Zersetzungsproducte: Harnstoff und Kohlensäure.

$$\Theta_2\Theta_3H_4N_2 = \Theta\Theta H_4N_2 + \Theta\Theta_2.$$

Allophansäure-äthyläther: $\Theta_4H_8\Theta_3N_2$. Leitet man Cyansäuredampf in absoluten Alkohol, so findet starke Erhitzung statt und es scheiden sich Krystalle von Allophansäureäthyläther aus. Aus heisser alkoholischer Lösung wird die Verbindung in glänzenden Säulen erhalten, die in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, beim Erhitzen leichter löslich sind. Der Allophansäure-äthyläther schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dann in Alkohol und Cyanursäure. Allophansäure-methyläther ist von Richardson ***), Allophansäure-amyläther von Schlieper †) dargestellt.

Allophansaurer Baryt scheidet sich in harten in Wasser wenig löslichen Krystallen aus, wenn Allophansäure-äthyläther mit Barythydrat und Wasser zerrieben und das Filtrat einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst über-

*) Ann. Chem. Pharm. LXVIII. 323.

**) Wöhler und Liebig, Ann. Chem. Pharm. LVIII. 260; LIX. 291.

***) Ann. Chem. Pharm. XXIII. 138.

†) ibid. LIX. 23.

lassen wird. Das Salz zersetzt sich schon beim Erwärmen der wässrigen Lösung unter Bildung von Harnstoff:

$$\underset{\text{Allophans. Baryt.}}{2\,C_2H_3BaN_2O_3} + H_2O = \underset{\text{Harnstoff.}}{2\,COH_4N_2} + CO_3Ba_2 + CO_2$$

Wird das Salz in feuchtem Zustand erhitzt, so entweicht kohlensaures Ammoniak, während cyansaurer Baryt zurückbleibt:

$$C_2H_3BaN_2O_3 + H_2O = COBaN + CO_3\begin{cases}NH_4\\H\end{cases}$$

Allophansäure-Glycol *). Das Glycol absorbirt den Cyansäuredampf leicht und unter starker Erwärmung. Man erhält eine feste weisse Masse, aus welcher siedender Alkohol die Glycolverbindung auszieht, die beim Erkalten in glänzenden Blättchen ausfällt. Das Allophansäure-Glycol gibt mit Barythydrat kein allophansaures Salz; die Zersetzung geht direct weiter, es entsteht kohlensaures Salz, Harnstoff und Glycol:

$$\underset{\text{Allophansäure-Glycol.}}{C_4H_8O_4N_2} + 2\,BaHO_2 = \underset{\text{Harnstoff.}}{COH_4N_2} + CO_3Ba_2 + \underset{\text{Glycol.}}{C_2H_6O_2}$$

Aehnliche Verbindungen entstehen bei Einwirkung von Cyansäure auf Glycerin und auf Eugensäure.

Trigensäure: $C_4H_7N_3O_2$ (vgl. §§. 104, 848).

Leitet man Cyansäuredampf in stark abgekühlten Aldehyd, so findet unter Erwärmung reichliche Absorption statt; es entweicht, entweder direct oder bei guter Abkühlung allmälig, Kohlensäure und man erhält eine zähe blasige Masse. Kocht man diese mit mässig starker Salzsäure aus, so krystallisiren aus dem Filtrat nach und nach kleine Prismen von Trigensäure. Sie sind in Wasser wenig, in Alkohol kaum löslich; sie schmelzen beim Erhitzen und zersetzen sich dann unter Bildung einer flüchtigen Base. Die Trigensäure gibt mit salpetersaurem Silberoxyd keinen Niederschlag; auf Zusatz von etwas Ammoniak erhält man ein aus mikroskopischen Krystallen bestehendes Silbersalz: $C_4H_6AgN_3O_2$ (Liebig und Wöhler) **). 1036.

Der Valerianaldehyd gibt mit Cyansäure eine ähnliche Verbindung (Baeyer) ***). Auch auf Aceton wirkt Cyansäure in ähnlicher Weise ein (Wöhler und Liebig).

Sulfocarbonylverbindungen.

Es wurde oben erwähnt (§. 1003), dass eine grosse Anzahl schwefelhaltiger Substanzen existirt, die in Zusammensetzung und Eigenschaften den Carbonylverbindungen vollständig entsprechen und in welchen man bei typischer Betrachtung das Radical Sulfocarbonyl $= \overset{''}{CS}$ annehmen kann. 1037.

*) Baeyer, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 159.
**) Ann. Chem. Pharm. LIX. 296.
***) ibid. CXIV. 164.

Die wichtigsten dieser Verbindungen sind:

Typus.			
H_2	$\overset{''}{\Theta}S$ Kohlensulfür (?)		
$2H_2$ u. $H_2\Theta$	$\overset{''}{\Theta}S.S$ Schwefelkohlenstoff.	$\overset{''}{\Theta}S.Cl_2$ Sulfocarbonylchlorid.	$\overset{''}{\Theta}S.H_2$ Sulfocarbonylhydrür.
$2H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta}S\\H_2\end{matrix}\right\}S_2$ Sulfocarbonsäure.	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta}S\\K_2\end{matrix}\right\}S_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta}S\\\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S_2$
			$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta}S\\(\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2$

1038. Das **Kohlensulfür** (isolirtes Radical Sulfocarbonyl), für dessen Darstellung E. Baudrimont *) zahlreiche Methoden angab und dessen Bildung Persoz **) schon früher beobachtet haben wollte, scheint nach neueren Versuchen nicht zu existiren und nur mit Schwefelkohlenstoffdampf beladenes Kohlenoxyd gewesen zu sein ***).

1039. Das **Sulfocarbonylhydrür** entsteht bei Einwirkung von Zink und Salzsäure auf Schwefelkohlenstoff; es kann auch als **Methylensulfid**: $\overset{''}{\Theta}H_2.S$ betrachtet werden und wurde als solches §. 969 beschrieben.

1040. Das **Sulfocarbonylchlorid** (Chlorschwefelkohlenstoff) wurde von Kolbe †) durch mehrwöchentliche Einwirkung von trocknem Chlorgas auf Schwefelkohlenstoff erhalten. Es entsteht leicht, wenn Phosphorsuperchlorid mit Schwefelkohlenstoff in zugeschmolzenen Röhren auf etwa 200° erhitzt wird (Carius) ††):

Schwefelkohlenstoff.		Sulfocarbonylchlorid.		Phosphorsulfochlorid.
$\Theta S\,S \quad Cl_2\,Cl_3P$	$=$	$\overset{''}{\Theta}S.Cl_2$	$+$	$PSCl_3$

es ist eine heftig riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei etwa 70° siedet.

1041. **Schwefelkohlenstoff** (Sulfocarbonylsulfid) $\Theta S_2 = \overset{''}{\Theta}S.S$. Entdeckt von Lampadius 1796. Er entsteht leicht beim Verbrennen von Kohlenstoff in Schwefeldampf.

*) Compt. rend. XLIV. 1000. — Jahresb. 1857. 120.

**) ibid. XLIV. 1218. — ibid. 1857. 122.

***) Vgl. z. B. Playfair, Quat. Journ. chem. soc. XIII. 248.

†) Ann. Chem. Pharm. XLV. 41.

††) Ann. Chem. Pharm. CXII. 193.

Zur Darstellung von Schwefelkohlenstoff im Kleinen erhitzt man leichte Holzkohle in einer schwach geneigten Porzellanröhre deren tiefer liegendes Ende mit einer Vorlage in Verbindung steht; man schiebt von Zeit zu Zeit durch das andere Ende kleine Schwefelstücke ein und verschliesst dann mit einem Kork. Für Darstellung grösserer Mengen wird die Kohle in einer Thonretorte erhitzt und der Schwefel durch ein Porzellanrohr eingetragen, welches in den Tubulus der Retorte eingekittet ist. Der Schwefelkohlenstoff wird jetzt fabrikmässig, wesentlich zum Vulkanisiren des Caoutchouk's, in grossen eisernen Cylindern dargestellt.

Der Schwefelkohlenstoff findet sich in geringen Mengen in dem aus Steinkohlen dargestellten Leuchtgas *).

Zur Nachweisung kleiner Mengen von Schwefelkohlenstoff kann die Bildung des xanthogensauren Kali's (§. 1046) oder auch seine Einwirkung auf Triäthylphosphin (§. 1053) benutzt werden.

Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die bei 47° siedet und eigenthümlich ätherartig riecht. Spec. Gew. 1,293 bei 0°, 1,271 bei 15°. Er brennt mit blauer Flamme und entzündet sich so leicht, dass schon eine nicht mehr glühende Holzkohle und selbst eine rasch in Aether abgelöschte Kohle ihn noch zu entzünden im Stande ist (Berthelot). Er ist in Wasser unlöslich, mischbar mit Alkohol und Aether und löst in jedem Verhältniss flüchtige und fette Oele, ferner viele organische Verbindungen und mit Leichtigkeit Schwefel, Phosphor, Jod etc.

Erhitzt man Schwefelkohlenstoff mit Wasser auf 140°—160°, so entsteht: Kohlensäure und Schwefelwasserstoff (Schlagdenhauffen). — Leitet man Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühende Metalloxyde, so werden unter Kohlensäurebildung Schwefelmetalle erzeugt. Glühendes Kupfer gibt mit Schwefelkohlenstoffdampf verschiedene Kohlenwasserstoffe, wesentlich Sumpfgas: $ЄH_4$ (Berthelot). Bei Einwirkung von Zink und Salzsäure wird nur die Hälfte des Schwefels durch Wasserstoff ersetzt und man erhält Sulfocarbonylhydrür $ЄSH_2$ (vgl. §§. 969, 1039); Natriumamalgam erzeugt complicirte Verbindungen, die noch nicht näher untersucht sind **). Erhitzt man Schwefelkohlenstoff mit alkoholischer Ammoniaklösung, so entsteht Sulfocyansäure (vgl. §. 582).

Trocknes Chlor wirkt bei gewöhnlicher Temperatur langsam auf Schwefelkohlenstoff ein und bildet Sulfocarbonylchlorid. Leitet man Chlor mit Schwefelkohlenstoffdämpfen durch ein rothglühendes Rohr, so wird Doppeltchlorkohlenstoff: $ЄCl_4$ erzeugt (§. 640) (Kolbe). Feuchtes Chlor bildet das Chlorid der trichlormethylschwefligen Säure (vgl. §. 641). Antimonsuperchlorid erzeugt mit Schwefelkohlenstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht Doppeltchlorkohlenstoff (Hofmann) ***).

*) Vogel, Ann. Chem. Pharm. LXXXVI. 370. — Hofmann, ibid. CXV. 293.

**) Löwig und Hermann, Journ. pract. Chem. LXXIX. 428.

***) Ann. Chem. Pharm. CXV. 264.

1042. Der Schwefelkohlenstoff verhält sich wie das Anhydrid der Sulfocarbonsäure (Trisulfocarbonsäure). Er verbindet sich direct mit Metallsulfiden und erzeugt so Trisulfocarbonate, z. B.: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\ K_2\end{matrix}\right\}S_2$, von welchen die der Alkalien und alkalischen Erden löslich und zum Theil krystallisirbar, die der schweren Metalle meist unlösliche Niederschläge sind. Die Trisulfocarbonsäure: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\ H_2\end{matrix}\right\}S_2$ (Schwefelkohlenstoffsäure) kann in freiem Zustand erhalten werden, indem man ein Trisulfocarbonat mit Salzsäure zersetzt und schnell Wasser zufügt; sie scheidet sich dann als rothbraune ölartige Flüssigkeit aus.

Auch wenn Schwefelkohlenstoff auf Oxydhydrate, z. B. auf wässrige Kalilösung einwirkt, entsteht ein trisulfocarbonsaures Salz neben kohlensaurem Salz:

$$3\,\overset{''}{\Theta S}.S + 6\left.\begin{matrix}K\\ H\end{matrix}\right\}\Theta \;=\; 2\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\ K_2\end{matrix}\right\}S_2 \;+\; \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta\Theta}\\ K_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 \;+\; 3H_2\Theta$$

1043. Die Aetherarten der Trisulfocarbonsäure können nach den für Darstellung von Aetherarten gewöhnlichen Methoden erhalten werden; z. B. durch Einwirkung von äthylschwefelsauren Salzen oder von Aethyl-jodid oder -chlorid auf trisulfocarbonsaures Kali. Man hat so: Trisulfocarbonsäure-methyläther *) (sied. 200° — 205°) und Trisulfocarbonsäure-äthyläther **) (237° — 240°) dargestellt:

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\ (\Theta H_3)_2\end{matrix}\right\}S_2 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\ (\Theta_2H_5)_2\end{matrix}\right\}S_2.$$

Von den sauren Aetherarten der Trisulfocarbonsäure kennt man bis jetzt nur das: Aethyltrisulfocarbonsaure Kali ***):

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\ \Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}S_2$$

Man erhält diese Verbindung durch directe Vereinigung von Schwefelkohlenstoff mit Kaliummercaptid (§. 673).

1044. Ausser den eben erwähnten Aethern der Trisolfocarbonsäure existirt noch eine Anzahl ätherartiger Abkömmlinge des Schwefelkohlenstoffs, die, insofern sie gleichzeitig Schwefel und Sauerstoff enthalten, als Uebergänge der Aetherarten der gewöhnlichen Kohlensäure zu den Aethern der völlig geschwefelten Kohlensäure (Trisulfocarbonsäure) betrachtet

*) Cahours 1846. Compt. rend. XXIII. 821.
**) Debus, Ann. Chem. Pharm. LXXV. 147.
***) Chancel, Compt. rend. XXXII. 642. — Jahresb. 1851. 513.

werden können. Die Beziehungen dieser Substanzen zu den Aethern der Kohlensäure und der Trisulfocarbonsäure sind aus folgender Tabelle ersichtlich, in welcher beispielsweise die äthylhaltigen Verbindungen aufgeführt sind, weil diese am besten bekannt sind *).

	Empirische Formel.	Typische Formel.	Dualistische Formel.
Kohlensäure	$\Theta\Theta\Theta\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta\Theta''\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.H\right\}\Theta$	$C_4H_5O.CO_2 + HO.CO_2$
	$\Theta\Theta\Theta\Theta\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta\Theta''\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\Theta_2H_5\right\}\Theta$	$C_4H_5O_2.CO_2$
Monosulfocarbonsäure	$\Theta\Theta\Theta S\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta\Theta''\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.H\right\}S$	$C_4H_5S.CO_2 + HS.CO_2$
	$\Theta\Theta\Theta S\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta\Theta''\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\Theta_2H_5\right\}S$	$C_4H_5S.CO_2$
Disulfocarbonsäure	$\Theta\Theta SS\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta S''\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.H\right\}S$	$C_4H_5O.CS_2 + HO.CS_2$
	$\Theta\Theta SS\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta S''\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\Theta_2H_5\right\}S$	$C_4H_5O.CS_2$
Trisulfocarbonsäure	$\Theta SSS\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta S''\end{matrix}\right\}S$ $\left.H\right\}S$	$C_4H_5S.CS_2 + HS.CS_2$
	$\Theta SSS\left\{\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right.$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta S''\end{matrix}\right\}S$ $\left.\Theta_2H_5\right\}S$	$C_4H_5S.CS_2$

*) Zeise 1822. Dessains und bes. Debus, Ann. Chem. Pharm. LXXII. 1.; LXXV. 121.; LXXXII. 253.

Ausser den empirischen Formeln der ersten Spalte, aus welchen die Beziehungen der betreffenden Körper am besten ersichtlich sind und den typischen Formeln, die, mit Sicherheit wenigstens, nur für die Aether der Kohlensäure und der Trisulfocarbonsäure gegeben werden können, sind in der dritten Spalte der Tabelle noch diejenigen Formeln mitgetheilt, durch welche die früher in der organischen Chemie herrschend gewesene dualistische Radicaltheorie diese Substanzen darstellte. Diese Formeln sind nämlich einer der schlagendsten Beweise für den Hypothesenreichthum und die Unzweckmässigkeit jener Ansichten. Es werden zunächst die neutralen Aether durch halb so grosse Molecularformeln dargestellt als die sauren, wie dies in allen entsprechenden Fällen geschieht. Dann wird weiter der Sauerstoff und der Schwefel willkürlich vertheilt; da die Verbindung COS nicht existirt, so wird entweder Kohlensäure in Verbindung mit dem Oxyd oder Sulfid des Aethyls oder aber Schwefelkohlenstoff mit Aethyl-oxyd oder -sulfid vereinigt angenommen, und statt der Uebergänge, die offenbar zwischen diesen Substanzen stattfinden, springt das Aethyl-oxyd in -sulfid und dieses dann wieder in Oxyd über. In den sauren Aetherarten wird endlich noch die Anlagerung der völlig unbekannten Verbindungen: $HS.CO_2$ und $HO.CS_2$ angenommen.

Ob bei typischer Betrachtung in den Aethern der Monosulfocarbonsäure und der Disulfocarbonsäure Schwefel oder Sauerstoff im Radical anzunehmen ist, kann nicht mit voller Sicherheit entschieden werden. Die wichtigsten Bildungsweisen und einzelne Zersetzungen der betr. Körper lassen die mitgetheilten Formeln wahrscheinlich erscheinen.

1045. **Bildung und Verhalten der geschwefelten Kohlensäureäther.**

1) Die Salze der schwefelhaltigen Aethylkohlensäuren (Aethylsulfocarbonsäuren) entstehen genau wie die äthylkohlensauren Salze selbst. Gerade so wie Kohlensäure mit Alkoholkalium oder mit alkoholischer Kalilösung äthylkohlensaures Kali erzeugt, so bildet Kohlensäure mit Kaliummercaptid das äthylmonosulfocarbonsaure Kali. In derselben Weise bildet Schwefelkohlenstoff mit Alkoholkalium oder alkoholischer Kalilösung das äthyldisulfocarbonsaure Kali, mit Mercaptid oder mit alkoholischer Lösung von Kaliumsulfhydrat das äthyltrisulfocarbonsaure Kali.

$$\overset{''}{\Theta\Theta}.\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.K\right\}\Theta\end{matrix} \quad \text{Aethylkohlensaures Kali.}$$

$$\overset{''}{\Theta\Theta}.\Theta + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.K\right\}S\end{matrix} \quad \text{Aethylmonosulfocarbonsaures Kali.}$$

$$\overset{''}{\Theta S}.S + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta S}\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.K\right\}S\end{matrix} \quad \text{Aethyldisulfocarbonsaures Kali.}$$

$$\overset{''}{\Theta S}.S + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ K\end{matrix}\right\}S = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta S}\end{matrix}\right\}S\\ \left.K\right\}S\end{matrix} \quad \text{Aethyltrisulfocarbonsaures Kali.}$$

2) Die neutralen Aether der Sulfocarbonsäuren können durch Einwirkung von Aethylchlorid auf die entsprechenden äthylsulfocarbonsauren Salze dargestellt werden.

3) Diese neutralen Aether zerfallen bei Einwirkung von Kalihydrat oder Kaliumsulfhydrat (besonders in alkoholischer Lösung), indem ein äthylsulfocarbonsaures Salz erzeugt wird, während gleichzeitig Alkohol oder Mercaptan entsteht. Die folgenden Gleichungen zeigen dieses Zerfallen:

Monosulfocarbonsäureäthyläther. — Aethylmonosulfocarbonsaures Kali. — Alkohol.

$$\left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta\Theta\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}K\\ H\end{array}\right\}\Theta \quad = \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta\Theta\\ K\end{array}\right\}S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

Monosulfocarbonsäureäthyläther. — Aethylmonosulfocarbonsaures Kali. — Mercaptan.

$$\left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta\Theta\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}K\\ H\end{array}\right\}S \quad = \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta\Theta\\ K\end{array}\right\}S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}S$$

Disulfocarbonsäureäthyläther. — Aethyldisulfocarbonsaures Kali. — Mercaptan.

$$\left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta S}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta S\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}K\\ H\end{array}\right\}S \quad = \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta S}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta S\\ K\end{array}\right\}S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}S$$

Disulfocarbonsäureäthyläther. — Aethylmonosulfocarbonsaures Kali. — Mercaptan.

$$\left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta S}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta S\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}K\\ H\end{array}\right\}\Theta \quad = \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta\Theta\\ K\end{array}\right\}S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}S$$

4) Die Aethyldisulfocarbonsäure zerfällt beim Erwärmen (24⁰) gerade auf in Alkohol und Schwefelkohlenstoff:

$$\left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta S}\end{array}\right\}\Theta \atop \left.\begin{array}{l}\Theta S\\ H\end{array}\right\}S \quad = \quad \overset{\prime\prime}{\Theta S}.S \quad + \quad \left.\begin{array}{l}\Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

Die freie Säure zerfällt demnach genau nach derselben Gleichung, nach welcher ihr Kalisalz sich bildet. Sie spaltet sich gerade so wie die normale Aethylkohlensäure; aber während bei dieser die Zersetzung schon bei gewöhnlicher Temperatur eintritt, kann die Aethyldisulfocarbonsäure aus ihren Salzen abgeschieden werden und zerfällt erst beim Erwärmen.

5) Lässt man Jod auf äthylsulfocarbonsaure Salze (in alkoholischer Lösung) einwirken, so entsteht eine eigenthümliche Klasse

von Verbindungen, die **Aethylsulfocarbonsulfide**. Die Bildung dieser Substanzen ist leicht verständlich. Ein Mol. Jod wirkt auf zwei Molecüle des äthylsulfocarbonsauren Salzes ein und entzieht ihnen das Metall zur Erzeugung von Metalljodid. Die Reste der beiden Molecüle der Aethylsulfocarbonsäure bleiben vereinigt, indem jeder gewissermassen die Rolle eines einatomigen Radicales spielt, und erzeugen so ein Aethylsulfocarbonsulfid. Man hat z. B.:

2 Mol. Aethyldisulfocarbonsaures Kali. — Aethyldisulfocarbonsulfid.

$$J_2 + \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ \overset{''}{C}S \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C}S \\ K \end{array}\right\} S \\ \left.\begin{array}{l} K \\ \overset{''}{C}S \end{array}\right\} S \\ \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C}S \\ C_2H_5 \end{array}\right\} O \end{array}\right. = 2\,KJ + \left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ \overset{''}{C}S \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C}S \\ \overset{''}{C}S \end{array}\right\} S_2 \\ \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C}S \\ C_2H_5 \end{array}\right\} O \end{array}\right.$$

Das äthylmonosulfocarbonsaure Kali zeigt dasselbe Verhalten:

$$2\,\left.\begin{array}{l} \left.\begin{array}{l} C_2H_5 \\ \overset{''}{C}O \end{array}\right\} O \\ \left.\begin{array}{l} \overset{''}{C}O \\ K \end{array}\right\} S \end{array}\right. + J_2 = \left.\begin{array}{l} (C_2H_5)_2 \\ (\overset{''}{C}O)_2 \end{array}\right\} \begin{array}{l} O_2 \\ S_2 \end{array}$$

Aethylmonosulfocarbonsulfid.

Diese Sulfide zersetzen sich in höherer Temperatur; das Aethyldisulfocarbonsulfid (130°) liefert dabei:

Aethyldisulfocarbonsulfid. — Monosulfocarbonsäureäthyläther.

$$C_6H_{10}S_4O_2 = CO_2S\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right. + CS_2 + S$$

Disulfocarbonsäureäthyläther.

$$C_6H_{10}S_4O_2 = COS_2\left\{\begin{array}{l} C_2H_5 \\ C_2H_5 \end{array}\right. + CO + S_2$$

Sie werden durch Kalihydrat und Kaliumsulfhydrat zersetzt, indem unter Freiwerden von Schwefel hauptsächlich das Kalisalz der betreffenden Aethylsulfocarbonsäure entsteht.

1046. In Betreff der Eigenschaften der einzelnen hierher gehörigen Verbindungen genügen die folgenden Angaben.

Monosulfocarbonsäure-äthyläther wird am besten durch Destillation des Aethyldisulfocarbonsulfids erhalten; er ist eine in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die bei 161° — 162° siedet. Er dient zur Darstellung des ölförmigen **Aethylmonosulfocarbonsulfids** und zur Bereitung des in farblosen Nadeln oder Prismen krystallisirenden **äthylmonosulfocarbonsauren Kali's**, welches auch leicht durch Einwirkung von Kohlensäure auf eine alkoholische Lösung von Kaliummercaptan erhalten wird.

Aethyldisulfocarbonsaures Kali (xanthogensaures Kali) scheidet sich in farblosen Nadeln aus wenn einer Lösung von Kalihydrat in absolutem Alkohol Schwefelkohlenstoff zugesetzt wird. Durch doppelten Austausch erhält man andere Salze der Xanthogensäure, von welchen das Kupfersalz das charakteristischste ist. (Aus Kupferoxydsalzen fällt nämlich xanthogensaures Kali ein schwarzbraunes Oxydsalz, welches sich bald in gelbes Oxydulsalz umwandelt.) Durch Zersetzung des xanthogensauren Kalis mit verdünnter Schwefelsäure erhält man freie Xanthogensäure als ölige Flüssigkeit, die mit kaltem Wasser gewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet werden kann, beim Erwärmen aber Zersetzung erleidet. — Aus dem Kalisalz oder dem Bleisalz erhält man mit Jod das krystallisirbare Aethyldisulfocarbonsulfid (Aethylbioxysulfocarbonat). Aus diesem, durch Destillation, neben Monosulfocarbonsäureäthyläther auch den bei 200° siedenden Disulfocarbonsäureäthyläther (Xanthogensäureäther), welcher auch durch Einwirkung von Aethylchlorid auf eine alkoholische Lösung von xanthogensaurem Kali erhalten werden kann.

Von entsprechenden Methylverbindungen kennt man: methyldisulfocarbonsaure Salze (methylxanthogensaure Salze), Disulfocarbonsäure-Methyläther (sied. 170° — 172°) und ein durch Einwirkung von Jod auf das Kalisalz entstehendes Sulfid.

Disulfocarbonsäureäthylmethyläther wird bei Destillation von methylschwefelsaurem Kali mit xanthogensaurem Kali erhalten; er siedet bei 179°.

Man kennt ferner: amyldisulfocarbonsaure Salze (amylxanthogensaure Salze), die freie Säure, den neutralen Amyläther und das durch Jod erzeugte Sulfid.

Von kohlenstoffreicheren Alkoholradicalen ist nur noch das cetyldisulfocarbonsaure Kali bekannt.

Amide des Sulfocarbonyls.

Den amidartigen Verbindungen des sauerstoffhaltigen Carbonyls 1047.
(§§. 1012 ff.) entsprechen einige schwefelhaltige Substanzen, die zum grössten Theil aus Schwefelkohlenstoff dargestellt werden oder wenigstens dargestellt werden können und die somit als amidartige Verbindungen des Radicals Sulfocarbonyl (ΘS) anzusehen sind.

Den einfachen Amiden der Kohlensäure (§. 1012) entsprechen die folgenden Verbindungen:

Sulfocarbamid.	Sulfocarbimid.	Sulfocarbaminsäure.
$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2$	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\ H\end{matrix}\right\}N$	$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\\ \overset{''}{\Theta S}\\ \left.H\right\}S\end{matrix}$

Das Sulfocarbamid ist bis jetzt nicht bekannt, aber man hat phenyl- und naphtylhaltige Abkömmlinge dieses Körpers dargestellt, die gelegentlich der übrigen Verbindungen dieser Radicale beschrieben werden.

1048. Das **Sulfocarbimid** ist der früher (§. 582) als Sulfocyansäure beschriebene Körper: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\overset{'}{\Theta N}\\H\end{matrix}\right\}S$. Das Ammoniaksalz der Sulfocyansäure hat die Zusammensetzung des Sulfocarbamids, aber während bei den entsprechenden Sauerstoffverbindungen das cyansaure Ammoniak sehr leicht in den isomeren Harnstoff sich umwandelt, tritt beim sulfocyansauren Ammoniak eine solche Umwandlung nicht ein.

Dass die Sulfocyansäure wirklich das Imid der Sulfocarbonsäure ist, zeigt, ausser der gleich zu erwähnenden Zersetzung der Sulfocarbaminsäure, noch die Thatsache, dass beim Erhitzen von Schwefelkohlenstoff mit alkoholischer Ammoniaklösung (in einer zugeschmolzenen Röhre) Sulfocyansäure gebildet wird:

Schwefelkohlenstoff. Sulfocyansäure.

$$\Theta S_2 + NH_3 = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\H\end{matrix}\right\}N + H_2S$$

und dass in derselben Weise Sulfocyansäureäthyläther entsteht, wenn man statt des Ammoniaks Aethylamin anwendet (Schlagdenhauffen).

Schwefelkohlenstoff. Aethylamin. Sulfocyansäureäthyläther.

$$\Theta S_2 + \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N = \left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta S}\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}N + H_2S$$

Die Sulfocyansäure entsteht ferner als Zersetzungsproduct mancher Aetherarten der Sulfocarbaminsäure (vgl. §. 1051).

1049. Die **Sulfocarbaminsäure** *) entspricht vollständig der Carbaminsäure. Ihr Ammoniaksalz entsteht wenn Schwefelkohlenstoff auf Ammoniak einwirkt. Es bildet sich auch aus trisulfocarbonsaurem Ammoniak, nach der Gleichung:

Trisulfocarbonsaures Ammoniak. Sulfocarbaminsaures Ammoniak.

$$\left.\begin{matrix}NH_4\\\overset{''}{\Theta S}\\NH_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}S\\S\end{matrix} = \left.\begin{matrix}H\\H\\\overset{''}{\Theta S}\\NH_4\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\S\end{matrix} + H_2S$$

Wird trisulfocarbonsaures Ammoniak mit Alkohol zusammengestellt so verwandelt es sich in einigen Tagen in **sulfocarbaminsaures Ammoniak**. — Stellt man eine Lösung von Ammoniak in absolutem Alkohol (1 Vol.) mit einer Lösung von Schwefelkohlenstoff (0,16 Vol.) in Alkohol (0,4 Vol.) zusammen, so setzen sich in den ersten Stunden kleine Krystalle von **trisulfocarbonsaurem Ammoniak**, später grössere gelbe Prismen von **sulfocarbaminsaurem Ammoniak** ab.

*) Zeise, 1824. Debus, Ann. Chem. Pharm. LXXIII. 62.

Aus dem Ammoniaksalz können andere Salze der Sulfocarbaminsäure durch doppelte Zersetzung dargestellt werden. Die Sulfocarbaminsäure selbst erhält man als röthlich-gefärbtes Oel, wenn man das Ammoniaksalz mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure zersetzt und dann noch Wasser zufügt.

Die Sulfocarbaminsäure zersetzt sich allmälig in Sulfocyansäure und Schwefelwasserstoff, bei Gegenwart von Wasser wird gleichzeitig Cyansäure oder deren Zersetzungsproducte gebildet:

Sulfocarbaminsäure.		Sulfocyansäure.		
ΘS_2H_3N	=	ΘSHN	+	H_2S
		Cyansäure.		
$\Theta S_2H_3N + H_2\Theta$	=	$\Theta\Theta HN$	+	$2H_2S$

An die Sulfocarbaminsäure schliesst sich zunächst das Sulfocarbammoniumsulfid (Hydranzothin *) = $\Theta_2H_4N_2S_4$) an. Man erhält diesen Körper als weisses krystallinisches Pulver wenn man zu einer wässrigen Lösung von sulfocarbaminsaurem Ammoniak allmälig Chlorwasser zugiesst. Seine Bildung entspricht vollständig derjenigen der Aethylsulfocarbonsulfide (§. 1045. Nr. 5.). Das Chlor entzieht zwei Molecülen der im Ammoniaksalz enthaltenen Sulfocarbaminsäure zwei Atome Wasserstoff, während die Reste der zwei Molecüle Sulfocarbaminsäure zu Sulfocarbammoniumsulfid zusammentreten: 1050.

2 Mol. Sulfocarbaminsaures Ammoniak. — Hydranzothin.

$$Cl_2\ \left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ ''\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\Theta S\\ NH_4\end{matrix}\right\}S\\ \left.\begin{matrix}NH_4\\ \Theta S\end{matrix}\right\}S\\ \left.\begin{matrix}''\\ H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}\right. = 2NH_4Cl + \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H_2\\ ''\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\Theta S\\ ''\\ \Theta S\end{matrix}\right\}S_2\\ \left.\begin{matrix}\\ H_2\end{matrix}\right\}N\end{matrix}$$

Das Hydranzothin zerfällt beim Kochen mit Alkohol oder alkoholischer Kalilösung unter Freiwerden von Schwefel und Bildung von Sulfocyansäure oder deren Kalisalz:

Hydranzothin.		Sulfocyansäure.				
$\Theta_2H_4N_2S_4$	=	$2\Theta SHN$	+	H_2S	+	S

An die Sulfocarbaminsäure schliessen sich ferner einige Substanzen an **), die man als Aetherarten der unbekannten sauerstoffhaltigen Amin- 1051.

*) Zeise, Ann. Chem. Pharm. XLVIII. 95; Debus, ibid. LXXXIII. 27.

**) Vgl. bes. Debus, Ann. Chem. Pharm. LXXII. 1; LXXV. 127; LXXXII. 253.

säure des Sulfocarbonyls betrachten könnte ($H_2N.\Theta S.H\Theta$), die aber andrerseits auch als Amide der Aethyldisulfocarbonsäure (oder der entsprechenden Amylverbindung) angesehen werden können. **Man kennt:**

Aethylsulfocarbamid. Xanthogenamid.	Amylsulfocarbamid.
$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\overset{''}{\Theta S}$ $\left.\Theta_2H_5\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\overset{''}{\Theta S}$ $\left.\Theta_5H_{11}\right\}\Theta$

Diese Substanzen entsprechen vollständig den oben (§§. 1018, 1027) beschriebenen Aethern der Carbaminsäure, dem Urethan etc., die, wie dort erwähnt, auch als Amide der Aethylkohlensäure und der ihr entsprechenden Methyl- und Amylverbindungen betrachtet werden können.

Man erhält diese beiden Körper durch Einwirkung von Ammoniak auf die neutralen Aether der Disulfocarbonsäure, z. B.:

Xanthogensäureäthyläther. — Xanthogenamid. — Aethylmercaptan.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta S}\end{matrix}\right\}S \atop \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta \quad + \quad NH_3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\ \overset{''}{\Theta S}\end{matrix}\right\}N \atop \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta \quad + \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\end{matrix}\right\}S$$

oder auch durch Einwirkung von Ammoniak auf Aethyldisulfocarbonsulfid:

Aethyldisulfocarbonsulfid. — Aethyldisulfocarbonsäure. — Xanthogenamid.

$$\left.\begin{matrix}(\Theta_2H_5)_2\\ (\overset{''}{\Theta S})_2\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta_2\\S_2\end{matrix} \quad + \quad NH_3 \quad = \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta S}\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}\Theta\\S\end{matrix} \quad + \quad \left.\begin{matrix}H\\H\\ \overset{''}{\Theta S}\end{matrix}\right\}N \atop \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta \quad + \quad S$$

Das Aethylsulfocarbamid (Xanthogenamid) ist krystallisirbar und verbindet sich mit vielen Metallsalzen, namentlich mit Kupferchlorür und Kupferchlorid zu krystallisirenden Doppelverbindungen. Es zerfällt beim Erhitzen zu Mercaptan und Cyansäure (oder bei 152⁰ Cyanursäure); beim Kochen mit Baryt oder Kali dagegen liefert es Alkohol und ein sulfocyansaures Salz.

Xanthogenamid. — Mercaptan. — Cyansäure.

$$\Theta S\Theta.\Theta_2H_5.H_2N \quad = \quad \Theta_2H_6S \quad + \quad \Theta\Theta.HN$$

Alkohol. — Sulfocyansäure.

$$\Theta S\Theta.\Theta_2H_5.H_2N \quad = \quad \Theta_2H_6\Theta \quad + \quad \Theta S.HN.$$

Diese Zersetzungen zeigen deutlich die Beweglichkeit des Schwefels und des Sauerstoffs im Xanthogenamid; sie sind desshalb von Wicktigkeit für die Bedeutung der rationellen Formel dieses Körpers und der rationellen Formeln überhaupt.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser vertheiltes Xanthogenamid entsteht eine krystallisirbare Substanz, die Debus Oxysulfocyansäure-Aethyloxyd nennt, und welcher wahrscheinlich die Formel $\Theta_6H_{10}N_2\Theta_2S$ zukommt. Sie bildet sich vielleicht aus zwei Molecülen Xanthogenamid, die sich unter Austritt von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff vereinigen.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Verbindungen können nach 1052.
Entstehung und Eigenschaften als geschwefelte Carbaminsäure betrachtet werden, in welcher der dem W a s s e r t y p u s zugehörige Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist; es sind Aetherarten einer schwefelhaltigen Carbaminsäure. Neben diesen Substanzen existirt eine andere Gruppe von Körpern, die man nach Bildung und Verhalten als schwefelhaltige Carbaminsäure betrachten kann, in welcher der dem A m m o n i a k t y p u s zugehörige Wasserstoff durch Alkoholradicale vertreten ist. Zwischen beiden Gruppen von Substanzen findet also genau dieselbe Verschiedenheit statt, wie zwischen Carbaminsäureäthyläther und Aethylcarbaminsäure (§§. 1018, 1027):

Carbaminsäure-äthyläther.	Aethylcarbamin-säure.
$\left.\begin{array}{r}H\\H\\\Theta\overset{\prime\prime}{\Theta}\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\end{array}\right\}\Theta$	$\left.\begin{array}{r}H\\\Theta_2H_5\\\Theta\overset{\prime\prime}{\Theta}\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}\Theta$

Solche Verbindungen entstehen, wenn Ammoniakbasen der Alkoholradicale auf Schwefelkohlenstoff einwirken. Am besten bekannt ist die aus Amylamin erhaltene A m y l s u l f o c a r b a m i n s ä u r e und ihr Amylaminsalz. Für das Aethylamin ist nur Analogie des Verhaltens festgestellt.

Amylsulfocarbamin-säure.	Amylsulfocarbamin-saures-Amylamin.
$\left.\begin{array}{r}H\\\Theta_5H_{11}\\\Theta\overset{\prime\prime}{S}\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{r}H\end{array}\right\}S$	$\left.\begin{array}{r}H\\\Theta_5H_{11}\\\Theta\overset{\prime\prime}{S}\end{array}\right\}N$ $\left.\begin{array}{r}NH_3(\Theta_5H_{11})\end{array}\right\}S$

Lässt man Schwefelkohlenstoff und Amylamin (§ 721) in trocknem Zustand und in ätherischer Lösung auf einander einwirken, so scheiden

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. CXV. 260.

sich weisse glänzende Schuppen von **amylsulfocarbaminsaurem Amylamin** aus. Die Entstehung dieses Körpers ist völlig analog der Bildung des carbaminsauren Ammoniaks (§. 1026) und der des äthylcarbaminsauren Aethylamins (§. 1018). — Zersetzt man das Amylaminsalz mit Salzsäure, so scheidet sich die **Amylsulfocarbaminsäure** als krystallinisch erstarrendes Oel aus, während gleichzeitig Amylammoniumchlorid entsteht. — Die Amylsulfocarbaminsäure ist isomer mit **Thialdin** (§. 843).

Erhitzt man amylsulfocarbaminsaures Amylamin, so entweicht Schwefelwasserstoff und es wird ein krystallinischer Körper erzeugt, der wahrscheinlich **Diamylsulfocarbamid** ist.

Amylsulfocarbaminsaures Amylamin.		Diamylsulfocarbamid.		
$\left.\begin{matrix} H \\ \Theta_5H_{11} \end{matrix}\right\} N$ $\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta S} \\ NH_3(\Theta_5H_{11}) \end{matrix}\right\} S$	$=$	$\left.\begin{matrix} \overset{''}{\Theta S} \\ (\Theta_5H_{11})_2 \\ H_2 \end{matrix}\right\} N_2$	$+$	H_2S

1053. **Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Phosphorbasen.** Wenn Triäthylphosphin (§. 733) und Schwefelkohlenstoff in trocknem Zustand auf einander einwirken, so findet eine stürmische Reaction statt und man erhält eine rothe Krystallmasse. Werden beide Substanzen in ätherischer oder alkoholischer Lösung zusammengebracht, so scheiden sich bald schön rothe Krystallblättchen ab, welche die Zusammensetzung $\Theta_7H_{15}P\Theta_2$ besitzen und demnach durch directe Vereinigung von Triäthylphosphin und Schwefelkohlenstoff entstehen:

$$(\Theta_2H_5)_3P + \Theta S_2 = \Theta_7H_{15}PS_2.$$

Nach Entstehung und Zusammensetzung zeigt diese Substanz demnach Aehnlichkeit mit der Carbaminsäure (sie könnte als Carbaminsäure betrachtet werden, deren Stickstoff durch Phosphor, deren Sauerstoff durch Schwefel und deren Wasserstoff durch Aethyl ersetzt ist); im Verhalten findet indess keine Aehnlichkeit statt. Das **Schwefelkohlenstofftriäthylphosphin** zeigt nämlich schwach basische Eigenschaften, insofern es sich in Salzsäure löst und durch Kali oder Ammoniak aus dieser Lösung wieder gefällt wird, und insofern es mit Platinchlorid und Goldchlorid Doppelsalze zu erzeugen im Stande ist.

Das **Schwefelkohlenstofftriäthylphosphin** krystallisirt aus siedendem Alkohol in rothen Nadeln und wird bei Verdunsten der ätherischen Lösung in tiefrothen wohl ausgebildeten Krystallen erhalten. Es

*) Hofmann, Ann. Chem. Pharm. I. Suppl. 26; Compt. rend. LII. 835.

zersetzt sich leicht, besonders beim Kochen mit Metalloxyden und selbst beim Kochen mit Wasser. Dabei wird stets Triäthylphosphinsulfid in überwiegender Menge erhalten. Beim Kochen mit Wasser wird gleichzeitig Triäthylphosphinoxyd und eine in gelben Nadeln krystallisirende Substanz erzeugt, die gleich näher besprochen werden soll; es bildet sich ferner, wenn das Kochen lange genug fortgesetzt wurde, Methyltriäthylphosphoniumhydrat, dessen Methyl offenbar aus dem Schwefelkohlenstoff stammt, in welchem der Schwefel durch Wasserstoff vertreten wird.

Die eben erwähnten gelben Krystalle zeigen die Zusammensetzung: $\Theta_8H_{17}PS_3$. Man erhält sie leichter, wenn die rothe Substanz (Schwefelkohlenstofftriäthylphosphin) mit concentrirter Schwefelwasserstofflösung erhitzt wird. Ihre Bildung erfolgt dabei vielleicht nach der Gleichung:

Rothe Krystalle.				Triäthylphosphin-sulfid.		Gelbe Krystalle.		
$3\,\Theta_7H_{15}PS_2$	$+$	H_2S	$=$	$2\,\Theta_6H_{15}PS$	$+$	$\Theta_8H_{17}PS_3$	$+$	ΘS_2

Wird die gelbe Substanz längere Zeit mit Wasser gekocht, so entsteht unter reichlicher Entwicklung von Schwefelkohlenstoff eine alkalische Lösung, aus welcher durch Säuren krystallisirbare Salze erhalten werden können, von welchen das Jodid die Zusammensetzung: $\Theta_7H_{18}PSJ$ zeigt.

Es ist bis jetzt nicht möglich für die drei eben erwähnten Substanzen, deren Verhalten noch verhältnissmässig wenig untersucht ist, rationelle Formeln aufzustellen. Ihre Beziehungen werden vielleicht ausgedrückt durch die Formeln:

Rothe Krystalle.	Gelbe Krystalle.	Jodid.
$(\Theta_2H_5)_3P$ $\overset{\prime\prime}{\Theta}S.S$	$(\Theta_2H_5)_3P$ $\overset{\prime\prime}{\Theta}H_2.S$ $\overset{\prime\prime}{\Theta}S.S$	$(\Theta_2H_5)_3P$ $\overset{\prime\prime}{\Theta}H_2.S$ $H.J$

Diese Formeln zeigen wenigstens, dass die gelben Krystalle und das Jodid gewissermassen Uebergänge sind zwischen den rothen Krystallen und dem als Endproduct der Zersetzung beobachteten Methyltriäthylphosphoniumhydrat. Sie nehmen an, dass durch die Verwandtschaft des Triäthylphosphins zum Schwefel Triäthylphosphinsulfid entsteht und dass dadurch der Schwefel des Schwefelkohlenstoffs nach und nach durch Wasserstoff ersetzt wird.

Es wurde oben (§. 1041) erwähnt, dass die eben besprochene Verbindung des Triäthylphosphins mit Schwefelkohlenstoff zur Nachweisung des Schwefelkohlenstoffs verwendet werden kann. Lässt man z. B. Leuchtgas durch eine ätherische Lösung von Triäthylphosphin streichen, so erhält man beim Verdunsten der Lösung die charakteristischen rothen Krystalle.

1054. Zu den amidartigen Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs können ausser den im Vorhergehenden beschriebenen Körpern auch noch die folgenden Substanzen gerechnet werden.

I. Complicirtere Amide (vgl. §. 1014).

$$2\,\Theta\overset{\prime\prime}{S}.S + 2\,NH_3 - 3\,H_2S = \Theta_2N_2S = \left.\begin{matrix}\Theta N\\ \Theta N\end{matrix}\right\}S \quad \text{Cyansulfid.}$$

$$3\,\Theta\overset{\prime\prime}{S}.S + 4\,NH_3 - 4\,H_2S = \Theta_3N_4H_4S_2 \quad \text{Sulfomellonsäure.}$$

Die Sulfomellonsäure wurde früher (§§. 597, 602) als Cyanverbindung beschrieben. Das Cyansulfid (Anhydrid der Sulfocyansäure §. 582) ist in neuester Zeit von Linnemann durch Einwirkung von Jodcyan auf sulfocyansaures Silber erhalten worden. Es krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff oder Aether in farblosen irisirenden Blättchen.

1055. II. Als gemischte Amide (vgl. §. 1017) des Schwefelkohlenstoffs können noch betrachtet werden das §. 849 erwähnte Carbothialdin und das Carbothiacetonin §. 925. — Man hat:

Aldehyd. Carbothialdin.

$$2\,\Theta_2H_4\Theta + 2\,NH_3 + \Theta S_2 - 2\,H_2\Theta = \Theta_5H_{10}N_2S_2$$

Aceton. Carbothiacetonin.

$$3\,\Theta_3H_6\Theta + 2\,NH_3 + \Theta S_2 - 3\,H_2\Theta = \Theta_{10}H_{18}N_2S_2$$

Das Carbothialdin *) entsteht wenn Schwefelkohlenstoff auf eine weingeistige Lösung von Aldehydammoniak einwirkt. Es ist in kaltem Wasser und Aether kaum löslich und wird aus siedendem Alkohol in farblosen wohlausgebildeten Krystallen erhalten. Es zerfällt beim Kochen mit Säuren in Aldehyd, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak.

Eine grosse Anzahl amidartiger Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs, die die Radicale: Allyl, Phenyl und Naphtyl enthalten, werden gelegentlich der übrigen Verbindungen dieser Radicale besprochen.

1056. Zu den amidartigen Verbindungen des Schwefelkohlenstoffs gehört vielleicht auch das Cystin: $\Theta_3H_7NO_2S$; ein seltner Bestandtheil des

*) Liebig und Redtenbacher, Ann. Chem. Pharm. LXV. 43.

menschlichen Harns und der Blasensteine, der 1810 von Wollaston entdeckt wurde *).

Zweiatomige Säuren: $\Theta_n H_{2n} \Theta_3$.

Es wurde früher (§. 999) erwähnt, dass eine Reihe zweiatomiger 1057.
und mit der Kohlensäure homologer Säuren existirt, die in so fern ein eigenthümliches Verhalten zeigen, als sie zwar zweiatomig aber doch nur einbasisch sind, d. h. dass von den beiden typischen Wasserstoffatomen nur das eine mit Leichtigkeit durch Metalle vertreten werden kann, das andere dagegen nicht.

Man kennt vier Glieder dieser Reihe, nämlich:

	Empirische Formel.	Rationelle Formel.
Glycolsäure	$\Theta_2H_4\,\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Milchsäure	$\Theta_3H_6\,\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
Butylactinsäure	$\Theta_4H_8\,\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{''}{H}_6\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$
—		
Leucinsäure	$\Theta_6H_{12}\Theta_3$	$\left.\begin{matrix}\Theta_6\overset{''}{H}_{10}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$

Genauer untersucht sind nur die beiden ersten der genannten Säuren, in welchen die typische Betrachtung die Radicale: Glycolyl $= \Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta$ und Lactyl $= \Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta$ annimmt.

Eine grosse Anzahl von Abkömmlingen dieser Säuren leiten sich direct von den Säurehydraten her, indem der typische Wasserstoff ganz oder zur Hälfte durch Metalle oder durch zusammengesetzte Radicale ersetzt ist. Man hat ferner die Existenz der diesen Hydraten entsprechenden Anhydride nachgewiesen; und man kennt ausserdem Verbindungen, die sich von multiplen Wassertypen herleiten.

*) Vgl. bes. Thaulow, Ann. Chem. Pharm. XXVII. 197. Toel, ibid. XCVI. 247. Das Cystin ist möglicherweise eine Aethylenverbindung:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta S\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \Theta_2\end{matrix} \quad \text{oder} \quad \left.\begin{matrix}\Theta_2H_4\\ \Theta\Theta\\ H_3\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \Theta\\ S\end{matrix}$$

es steht vielleicht in genetischer Beziehung zum Taurin (§. 997); man hat:

$$\underset{\text{Cystin.}}{\Theta_3H_7N\Theta_2S} + \Theta_3 = \underset{\text{Taurin.}}{\Theta_2H_7N\Theta_3S} + \Theta\Theta_2$$

1058. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind im Folgenden in typischen Formeln zusammengestellt. Den Glycol- und Lactylverbindungen sind die Formeln entsprechender Aethylenverbindungen und analoger Sulfurylverbindungen beigefügt, um die zwischen diesen Körpern stattfindenden Analogieen hervortreten zu lassen:

Typus.				
$H_2\Theta$	$\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta.\Theta$ Glycolid.	$\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta.\Theta$ Lactid.	$\Theta_2\overset{''}{H}_4.\Theta$ Aethylen-oxyd.	$\overset{''}{S}\Theta.\Theta$ Schwefelsäure-anhydrid.
$2H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Glycolsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Milchsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Glycol.	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ Schwefelsäure.
$3H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Diglycolsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Dilactylsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_4\\\Theta_2\overset{''}{H}_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Diäthylen-alkohol.	$\left.\begin{matrix}\overset{''}{S}\Theta_2\\\overset{''}{S}\Theta_2\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_3$ Nordhäuser Vitriolöl.
$4H_2\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\\Theta_2\overset{''}{H}_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Diglycol-äthylen-säure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Trilactylsäure.	$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_4\\\Theta_2\overset{''}{H}_4\\\Theta_2\overset{''}{H}_4\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$ Triäthylen-alkohol	

Die **amidartigen Verbindungen** der Radicale: $\Theta_n\overset{''}{H}_{2n-2}\Theta$ sind bis jetzt wenig erforscht. Man kennt wesentlich Substanzen, die als **Aminsäuren** betrachtet und folglich vom Typus: $H_2\Theta + H_3N$ abgeleitet werden können. Nämlich:

	Glycocoll	Alanin.	Butalanin.	Leucin.
Empirische Formel.	$\Theta_2H_5N\Theta_2$	$\Theta_3H_7N\Theta_2$	$\Theta_5H_{11}N\Theta_2$	$\Theta_6H_{13}N\Theta_2$
Rationelle Formel.	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	+	$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N$ $\left.\begin{matrix}\Theta_5\overset{''}{H}_8\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$

Als Verbindungen derselben zweiatomigen Radicale könnten ferner betrachtet werden: die Monochlorsubstitutionsproducte der fetten Säuren und die fetten Säuren selbst (vgl. 798 und 1064).

Dieselbe Eigenthümlichkeit, welche, wie mehrfach erwähnt, die Hydrate der in Rede stehenden Säuren charakterisirt, findet sich bei nahezu allen Abkömmlingen dieser Säuren wieder. Es mag daher zunächst erörtert werden, in wie weit man von der Ursache dieser Eigenthümlichkeit sich Rechenschaft zu geben im Stande ist. Man wird die Ueberzeugung gewinnen, dass die jetzt gebräuchliche Form der typischen Formeln diese Eigenthümlichkeit in keinerlei Weise andeutet, dass aber die durch diese Formeln ausgedrückte Idee sogar von der Ursache dieser Eigenthümlichkeiten eine gewisse Rechenschaft gibt. 1059.

Für die Säurehydrate lässt die Formel die beiden typischen Wasserstoffatome gleichwerthig erscheinen. Die thatsächliche Verschiedenheit dieser beiden Wasserstoffatome erklärt sich aus den folgenden Betrachtungen.

Der typische, das heisst der an einem Sauerstoffatom anliegende und durch Vermittlung dieses Sauerstoffatoms mit der Kohlenstoffgruppe verbundene Wasserstoff (vgl. §. 275) ist im Allgemeinen leicht entziehbar und ersetzbar. Ob aber diese Ersetzung mit grösserer Leichtigkeit durch Elemente oder Radicale von metallähnlichem Charakter stattfindet oder aber durch Säureradicale, dies ist abhängig von der Natur der übrigen Atome, die sich im Molecül in der Nähe des ersetzbaren Wasserstoffatoms befinden.

In den einatomigen Alkoholen, in deren Molecül der typische Wasserstoff sich in der Nähe von nur einem Sauerstoffatom und von 2 Wasserstoffatomen befindet, ist er leichter durch Säureradicale ersetzbar als durch Metalle. In den fetten Säuren sind 2 Wasserstoffatome durch ein Atom Sauerstoff ersetzt, so dass sich der typische Wasserstoff jetzt in der Nähe von zwei Sauerstoffatomen befindet. Dadurch wird seine Natur, oder, besser gesagt, die chemische Natur des Platzes, den er einnimmt, so umgeändert, dass jetzt leichter Metalle diesen Platz einnehmen als Radicale von Säuren.

In den zweiatomigen Alkoholen (Glycolen) sind beide typischen Wasserstoffatome in Bezug auf die anderen das Molecül bildenden Atome genau so gestellt wie das eine typische Wasserstoffatom der einatomigen Alkohole. Beide sind gleichwerthig und besitzen den für den Wasserstoff der Alkohole bezeichnenden Charakter, d. h. sie sind leichter durch Säureradicale vertretbar als durch Metalle. Man kann annehmen, dass beide je einem typischen Sauerstoffatom und ausserdem je zwei Wasserstoffatomen benachbart gestellt sind.

In den zweiatomigen Säuren sind nun von diesen je zwei Wasserstoffatomen zwei durch Sauerstoff ersetzt, während zwei bleiben. Das eine typische Wasserstoffatom (oder der von ihm eingenommene Platz) behält also den Charakter, den es in den zweiatomigen Alkoholen hatte, es wird wie die typischen Wasserstoffatome der ein- und der zweiatomigen Alkohole weniger leicht durch Metalle ersetzt. Das andere

typische Wasserstoffatom dagegen (oder sein Platz) wird gewissermassen in den typischen Wasserstoff einer Säure umgewandelt; es befindet sich wie die typischen Wasserstoffatome der einbasischen Säuren in der Nähe von zwei Sauerstoffatomen und wird wie diese leicht durch Metalle ersetzt. Diese gewissermassen unsymmetrische Constitution der Radicale der zweiatomigen Säuren ist also die Ursache, dass die zwei typischen Wasserstoffatome einen verschiedenen chemischen Charakter zeigen. Sobald noch zwei weitere Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt werden, wie dies bei den im folgenden Kapitel zu besprechenden Säuren (Bernsteinsäure etc.) der Fall ist, verschwindet diese unsymmetrische Natur der Verbindung und es werden beide Wasserstoffatome mit gleicher Leichtigkeit gegen Metalle ausgetauscht.

1060. Diese Betrachtungen erklären die Thatsache, dass bei den in Rede stehenden Säuren nur ein Wasserstoffatom mit Leichtigkeit durch Metalle ersetzt wird:

Glycolsäure. Glycolsaures Silber.

$$\begin{array}{r}H\\ \Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\\ H\end{array}\left\{\begin{array}{l}\Theta\\ \\ \Theta\end{array}\right. \qquad \begin{array}{r}H\\ \Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\\ Ag\end{array}\left\{\begin{array}{l}\Theta\\ \\ \Theta\end{array}\right.$$

Sie zeigen ferner, dass die Diglycolsäure (§. 1072) eine zweibasische Säure ist.

1061. Sie erklären ausserdem, dass die nach den gewöhnlichen Methoden der Aetherbildung dargestellten Aetherarten der Glycolsäure und der Milchsäure nur ein Alkoholradical enthalten und doch den Charakter von neutralen Aethern besitzen:

Milchsäure. Milchsäuremonäthyläther.

$$\begin{array}{r}H\\ \Theta_3\overset{''}{H_4}\Theta\\ H\end{array}\left\{\begin{array}{l}\Theta\\ \\ \Theta\end{array}\right. \qquad \begin{array}{r}H\\ \Theta_3\overset{''}{H_4}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{array}\left\{\begin{array}{l}\Theta\\ \\ \Theta\end{array}\right.$$

Aber sie ergeben gleichzeitig, dass das noch vorhandene typische Wasserstoffatom dieses Aethers, welches denselben Charakter besitzt wie der typische Wasserstoff des Alkohols, bei Einwirkung von Alkalimetallen durch Metall ersetzt werden kann, wie dies von Wurtz und Friedel *) neuerdings gefunden wurde.

1062. Dieselben Betrachtungen zeigen, dass die auf directem Weg (vgl. §. 1063) dargestellten Verbindungen, bei welchen das andere nicht-metallische Wasserstoffatom durch Radicale ersetzt ist, noch einbasische

*) Compt. rend. LII. 1067.

Säuren sind, insofern sie das durch Metalle vertretbare Wasserstoffatom der normalen Säure noch enthalten. Z. B.:

Glycolsäure.	Methylglycolsäure.	Methylglycolsaures Silber.	Benzoglycolsäure.
$\begin{array}{r}\left.H\right\}\Theta\\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{r}\left.\Theta H_3\right\}\Theta\\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{r}\left.\Theta H_3\right\}\Theta\\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta\\ \left.Ag\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{r}\left.\Theta_7H_5\Theta\right\}\Theta\\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$

Milchsäure.	Aethylmilchsäure.	Butylmilchsäure.	Butylmilchsäure-äthyläther.
$\begin{array}{r}\left.H\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{r}\left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{r}\left.\Theta_4H_7\Theta\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{r}\left.\Theta_4H_7\Theta\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\end{array}$

Man sieht leicht, dass der **Milchsäuremonäthyläther** isomer ist mit der **Aethylmilchsäure** und dass ebenso die aus ersterem sich ableitende Kaliumverbindung isomer ist mit dem Kalisalz der letzteren. Wenn man in beiden das Kalium durch Aethyl ersetzt, so erhält man denselben **neutralen Aether der Milchsäure** *):

Milchsäure. $\begin{array}{r}\left.H\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$

	Milchsäure-monäthyläther.	Kaliummilchsäureäther.
	$\begin{array}{r}\left.H\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{r}\left.K\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\end{array}$
	Aethylmilchsäure.	Aethylmilchsaures Kali.
	$\begin{array}{r}\left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.H\right\}\Theta\end{array}$	$\begin{array}{r}\left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.K\right\}\Theta\end{array}$

Milchsäurediäthyläther. $\begin{array}{r}\left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\\ \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\end{array}$

Im **Milchsäurediäthyläther** findet für die beiden Aethylradicale dieselbe Verschiedenheit statt, wie die, welche die beiden typischen Wasserstoffatome des Säurehydrats charakterisirt. Durch Einwirkung von Kalilauge wird nur das **eine** Aethyl entzogen und so das Kalisalz der 1063.

*) Es ist einleuchtend, dass diese Formeln nicht die Lagerung der Atome in den betreffenden Verbindungen ausdrücken oder die Thatsache der Isomerie erklären sollen; sie sollen nur die Anwendung der oben gegebenen Betrachtungen erleichtern, indem sie, wie dies die typische Schreibweise gewöhnlich thut, den leicht durch Metalle ersetzbaren Wasserstoff unten hinstellen.

oben erwähnten Aethylmilchsäure gebildet *). Der Milchsäurediäthyläther kann demnach einerseits als neutraler Aether der zweiatomigen Milchsäure, andererseits aber auch als Aether der Aethylmilchsäure betrachtet werden.

Ganz in derselben Weise eliminirt der Milchsäurediäthyläther auch bei Einwirkung von Ammoniak nur die Hälfte des Aethyls und erzeugt so eine amidartige Verbindung die noch Aethyl enthält und als Amid der Aethylmilchsäure betrachtet werden kann.

Es verdient ferner noch besonders hervorgehoben zu werden, dass die Aethylmilchsäure (wie sich dies aus der ganzen Betrachtung ergibt) zwar Alkalien gegenüber eine grosse Beständigkeit zeigt, indem sie nicht zu Alkohol und milchsaurem Salz zerfällt, dass sie aber bei Einwirkung von Jodwasserstoff das Aethyl gegen Wasserstoff austauscht und so neben Aethyljodid Milchsäure erzeugt (Butlerow §. 1081).

1064. Diese unsymmetrische Natur der Radicale: $\overset{\prime\prime}{\Theta_n H_{2n-2}\Theta}$ ist auch die Ursache des eigenthümlichen Verhaltens der Chloride dieser Radicale. Wird nämlich durch Einwirkung von Phosphorchlorid auf eine dieser zweiatomigen Säuren (oder auf eines ihrer Salze) der typische Sauerstoff durch Chlor ersetzt, so löst sich zunächst, wie gewöhnlich bei diesen Reactionen, der typische Wasserstoff als Salzsäure von dem gebildeten Chlorid ab:

Milchsäure.				Lactylchlorid + Salzsäure.		
$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_3H_4\Theta}\\H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$	+	$2PCl_5$	=	$\dfrac{\overset{\prime\prime}{\Theta_3H_4\Theta}.Cl_2}{H_2Cl_2}$	+	$2P\Theta Cl_3$

Die so entstehende Chlorverbindung, ihrer Bildung nach Chlorid des zweiatomigen Lactyl's, zeigt aber ein eigenthümliches Verhalten insofern ein Atom Chlor leichter entzogen wird als das andere. Das eine zeigt, wie das Chlor der Säurechloride (Acetylchlorid etc.) leicht doppelten Austausch; der mit ihm verbundene Rest verhält sich also bei diesen Reactionen wie ein einatomiges Radical; das andere Chloratom bleibt in diesem Rest, es gehört zum Radical. Dieses zweite Chloratom ist aber bei anderen Reactionen doch des doppelten Austausches fähig, nur findet dieser Austausch (ähnlich wie bei den Chloriden der Alkoholradicale) verhältmässig schwer statt. So gibt z. B. das aus Milchsäure entstehende Chlorid mit Wasser Monochlorpropionsäure, mit Alkohol Monochlorpropionsäureäthyläther, es verhält sich also wie Monochlorpropionylchlorid:

*) Dass bei dieser Zersetzung nicht beide Aethyl entzogen werden können, ergibt sich schon aus der Thatsache, dass kein Kalisalz der Milchsäure existirt, welches zwei Kalium enthält. (Wurtz, Ann. Chim. Phys. LIX. 173.)

Lactylchlorid.		Monochlorpropionylchlorid.	Monochlorpropionsäure.	Monochlorpropionsäureäthyläther.
$\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta.Cl_2$	=	$\Theta_3\overset{'}{H}_4Cl\Theta.Cl$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H}_4Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H}_4Cl\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$

Die so erhaltene Monochlorpropionsäure und ebenso ihr Aethyläther verhalten sich aber bei anderen Reactionen selbst wie Chloride. Die erstere liefert beim Kochen mit Alkalien oder bei Einwirkung von Silberoxyd **Milchsäure**; der Monochlorpropionsäureäthyläther liefert in ähnlicher Weise bei Behandlung mit Natriumalkoholat den **Milchsäurediäthyläther**. Man hat:

Monochlorpropionsäure.		Milchsäurechlorhydrat.	Milchsäure.
$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H}_4Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\begin{cases}Cl\\ \left.H\right\}\Theta\end{cases}$	$\begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\\left.H\right\}\Theta\end{matrix}$

Monochlorpropionsäureäthyläther.		Milchsäureätherchlorid	Milchsäurediäthyläther.
$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H}_4Cl\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\begin{cases}Cl\\ \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\end{cases}$	$\begin{matrix}\left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\\\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\\left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\end{matrix}$

Diese chlorhaltigen Verbindungen können demnach durch je zwei rationelle 1065.
Formeln dargestellt werden, von welchen stets eine die leichter stattfindenden Zersetzungen ausdrückt und die Beziehungen zur einatomigen Propionsäure hervortreten lässt, während die andere die Beziehungen der betreffenden Substanz zur zweiatomigen Milchsäure zeigt und diejenigen Metamorphosen ausdrückt, bei welchen diese Körper aus Milchsäure entstehen oder in Milchsäure übergehen.

Chlorpropionylchlorid	$\Theta_3\overset{'}{H}_4Cl\Theta.Cl$	=	$\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta.Cl_2$	Lactylchlorid.
Chlorpropionsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H}_4Cl\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\begin{cases}Cl\\ \left.H\right\}\Theta\end{cases}$	Milchsäurechlorhydrat.
Chlorpropionsäureäthyläther	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H}_4Cl\Theta\\\Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	=	$\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\begin{cases}Cl\\ \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\end{cases}$	Chlormilchsäureäther.
Propionsäure	$\left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{'}{H}_5\Theta\\H\end{matrix}\right\}\Theta$		$\begin{matrix}\left.H\right\}\Theta\\\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\\left.H\right\}\Theta\end{matrix}$	Milchsäure.

Wollte man alle diese Substanzen durch Formeln ausdrücken, welche streng entweder nach dem der einen oder nach dem der anderen Reihe zu Grunde lie-

genden Princip gebildet sind, so müsste man entweder der **Propionsäure** eine Formel beilegen, welche der des Milchsäurechlorhydrats analog ist; nämlich:

$$\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\{H\\ \}\Theta\end{matrix}$$

oder man müsste andererseits die **Milchsäure** durch eine Formel darstellen, die derjenigen der Chlorpropionsäure entspricht. Man müsste die Milchsäure,

$$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4(H\Theta)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

als Propionsäure ansehen, in welcher ein Atom Wasserstoff durch das Radical $H\Theta$ (Wasserstoffhyperoxyd) vertreten ist (vgl. S. 144 Anm.). In diesem letzteren Fall müssten: Aethylmilchsäure, Milchsäurediäthyläther und auch die Aminsäure der Milchsäure in entsprechender Weise geschrieben werden. Die beiden ersteren würden als Propionsäure erscheinen, in deren Radical ein At. Wasserstoff durch $\Theta_2H_5\Theta$ (Aethylhyperoxyd) ersetzt ist; die letztere enthielte an der Stelle dieses Wasserstoffs das Radical NH_2 (Amid). Man hätte:

Milchsäure (Oxypropionsäure)	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4(H\Theta)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	statt:	$\begin{matrix}H\\ \Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta\\ \\ \}\Theta\end{matrix}$
Aethylmilchsäure (Oxyäthylpropionsäure)	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4(\Theta_2H_5\Theta)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	"	$\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta\\ \\ \}\Theta\end{matrix}$
Milchsäurediäthyläther (Oxyäthylpropionsäure-äthyläther)	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4(\Theta_2H_5\Theta)\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta$	"	$\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\begin{matrix}\}\Theta\\ \\ \}\Theta\end{matrix}$
Alanin. (Lactaminsäure) (Amidopropionsäure)	$\left.\begin{matrix}\Theta_3H_4(NH_2)\Theta\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta$	"	$\begin{matrix}H\\ H\\ \Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H\end{matrix}\begin{matrix}\\ \}N\\ \\ \}\Theta\end{matrix}$

Solche Formeln, in etwas abgeänderter Form, sind in neuerer Zeit mehrfach vorgeschlagen und als besonders zweckmässig empfohlen worden *). Sie bieten

*) Kolbe, Ann. Chem. Pharm. CIX. 259. — CXIII. 223. — In Betreff der Neuheit solcher Ansichten vgl. Laurent's Eurhyzen (Méthode de Chimie S. 354); Williamson, Ann. Chem. Pharm. XCII. 346; Wurtz, ibid. CVII. 196; Weltzien, ibid. CVIII. 35. etc. — Es wurde früher (§. 241) schon darauf aufmerksam gemacht, dass bei logisch consequenter Durchführung dieser Ansichten der Alkohol und die Essigsäure als Wasserstoffhyperoxydverbindungen der Radicale Aethyl und Acetyl betrachtet werden müssten; der Aether wäre die Aethylhyperoxydverbindung des Aethyls etc. Man hätte im Allgemeinen Formeln, wie sie Brodie 1854 in geistreicher Weise zusammenstellte und es würde sich für die gemischten Aether (§. 656) die damals von Odling aufgeworfene Frage aufdrängen: **welches** der beiden Alkoholradicale wohl in Form von Hyperoxyd mit dem anderen verbunden sei?

vor den typischen Formeln keinerlei Vorzug, verhüllen vielmehr eine grosse Anzahl von Analogieen und lassen in anderen Fällen, wo keine Analogie stattfindet, solche vermuthen *).

Auch für die amidartigen Verbindungen muss der Theorie 1066.
nach die mehrfach erwähnte unsymmetrische Constitution der Radicale: $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$ von eigenthümlichen Einfluss sein. Zweiatomige Säuren bilden, wie oben (§§. 1009 ff.) ausführlich erörtert wurde, hauptsächlich zwei Amide, die bei typischer Betrachtung durch die Formeln ausgedrückt werden:

Amid. Aminsäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{''}{R}\\ H_2\\ H_2\end{matrix}\right\}N_2 \qquad\qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\\ \overset{''}{R}\\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

Die erstere Verbindung kann aus dem neutralen, die zweite aus dem sauren Ammoniaksalz durch Austritt von Wasser abgeleitet werden.

Da nun die Glycolsäure und Milchsäure zwar zweiatomig aber doch nur einbasisch sind, so bilden sie nur je ein Ammoniaksalz, welches in der Zusammensetzung den sauren Salzen zweiatomiger Säuren entspricht, aber die Eigenschaften eines neutralen Salzes zeigt. Aus diesem Salz leitet sich durch Wasserverlust eine Verbindung her, die dem Typus: $NH_3 + H_2\Theta$ zugehört, also demnach als Aminsäure zu betrachten wäre. Da aber das angewandte Ammoniaksalz ein neutrales Salz war, so zeigt die Verbindung die Eigenschaften eines Amids. Sie ist unter den amidartigen Verbindungen genau was der Milchsäuremonäthyläther unter den Aetherarten.

Auf indirectem Weg, durch Einwirkung von Chlorpropionsäure oder Chloressigsäure auf Ammoniak, kann das andere Wasserstoffatom der Milchsäure oder Glycolsäure durch den Rest NH_2 des Ammoniaks ersetzt werden, man erhält so amidartige Verbindungen (z. B. Glycocoll, Alanin), die von den oben erwähnten Amiden in den Eigenschaften verschieden sein müssen und zu denselben genau in demselben Verhältniss stehen, wie die Aethylmilchsäure zum Milchsäuremonäthyläther. Z. B.:

Milchsäuremonamid. Alanin.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ \Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\Theta_3\overset{''}{H}_4\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}$$

*) Vgl. Foster, Ann. Chem. Pharm. CXVII. 176.

Glycolsäuremonamid. Glycocoll.

$$\left.\begin{array}{r}H\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2}\Theta\end{array}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N$$
$$\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2}\Theta\\ H\end{array}\right\}\Theta$$

Die Monamide der Glycolsäure und Milchsäure sind bis jetzt nur wenig untersucht. Man hat indess beobachtet, dass beim Erhitzen von glycolsaurem Ammoniak oder bei Einwirkung von Glycolid auf Ammoniak ein Amid der Glycolsäure entsteht, welches mit Glycocoll nur isomer aber nicht identisch ist. Es zerfällt schon bei Einwirkung von Aetzkali in Ammoniak und Glycolsäure, während das Glycocoll von Kali nicht zersetzt wird. Gegen salpetrige Säure verhalten sich beide Körper wie Amide der Glycolsäure, insofern sie beide unter Stickstoffentwicklung diese Säure erzeugen.

Die wahren Amide (Diamide) der zweiatomigen Glycolsäure und Milchsäure sind bis jetzt nicht bekannt.

Glycolsäurediamid. Milchsäurediamid.

$$\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N$$
$$\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2}\Theta \qquad \overset{\prime\prime}{\Theta_3H_4}\Theta$$
$$\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N$$

Da keine Ammoniaksalze dieser Säuren existiren, welche 2 Aeq. Ammoniak enthalten, so können diese Amide auf gewöhnlichem Weg nicht erhalten werden, die Theorie zeigt indess verschiedene Methoden an, nach welchen man sie wahrscheinlich wird erhalten können.

Eine ähnliche Verschiedenheit wie die zwischen Glycolsäure-monamid und Glycocoll wird sich wahrscheinlich wiederfinden für die Aethyl enthaltenden Amide dieser Säuren. Mit dem von Wurtz durch Einwirkung von Milchsäurediäthyläther auf Ammoniak erhaltenen L a c t a m e t h a n (Lactaminsäureäther, Aethylmilchsäureamid) ist wahrscheinlich eine andere Substanz isomer zu deren Darstellung die Theorie ebenfalls verschiedene Wege andeutet.

Lactamethan. unbekannt.

$$\left.\begin{array}{r}\Theta_2H_5\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_3H_4}\Theta\end{array}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N$$
$$\left.\begin{array}{r}H\\H\end{array}\right\}N \qquad \left.\begin{array}{r}\overset{\prime\prime}{\Theta_3H_4}\Theta\\ \Theta_2H_5\end{array}\right\}\Theta$$

Damit ist nun nicht zu verwechseln die Verschiedenheit des von Wurtz und Friedel neuerdings aus Lactid und Aethylamin dargestellten Körpers von Lactamethan. Diese Isomerie hat ihre Ursache nicht in der unsymmetrischen Natur des Radicals *), sie findet sich bei allen derartigen Verbindungen zweiatomiger (und

*) Vgl. Wurtz und Friedel, Compt rend. LII. 1069.

zweibasischer) Säuren und erklärt sich dadurch, dass das Aethyl einmal den Wasserstoff des Ammoniaktypus, das anderemal denjenigen des Wassertypus ersetzt (vgl. §. 1011). Man hat:

Aethylmilchsäureamid.	Milchsäureäthylamid.
$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ \overset{''}{\Theta_3H_4\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}H\\ H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}H\\ \overset{''}{\Theta_3H_4\Theta}\end{matrix}\right\}\Theta$ $\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\ H\end{matrix}\right\}N$

Es wurde oben erwähnt (§. 1001), dass das Anfangsglied der ho- 1067.
mologen Reihe zweiatomiger Säuren, die Kohlensäure, sich dadurch von übrigen Gliedern der Reihe unterscheidet, dass sie nicht **einbasisch** ist, wie die übrigen Glieder der Reihe, sondern **zweibasisch**.

Die Ursache dieser bemerkenswerthen Verschiedenheit der sonst entsprechend zusammengesetzten und homologen Säuren ergibt sich aus derselben Vorstellung, durch welche die Verschiedenheit der zwei typischen Sauerstoffatome der Milchsäure und der Glycolsäure ihre Erklärung findet. In der That müssen sich die beiden Wasserstoffatome der als Hydrat freilich nicht existirenden Kohlensäure, also besser die beiden Metallatome der kohlensauren Salze in Bezug auf die im Molecül enthaltenen Sauerstoffatome in symmetrischer Stellung befinden. Da das Radical keinen Wasserstoff mehr enthält, so kann nicht durch den Einfluss von solchem Wasserstoff das eine der typischen Wasserstoffatome alkoholischen Charakter behalten; der Einfluss des eintretenden Sauerstoffs muss sich vielmehr auf beide typischen Wasserstoffatome erstrecken. Der geringen Anzahl der im Molecül der Kohlensäure enthaltenen Atome wegen fällt die Ursache und sogar die Möglichkeit der Nichtsymmetrie der beiden typischen Wasserstoffatome weg. — Aus demselben Grunde zeigen auch die **Aether** der Kohlensäure nicht ein den Aethern der Milchsäure und Glycolsäure entsprechendes und etwas aussergewöhnliches Verhalten. Aus demselben Grunde erhält man für die Kohlensäure leicht ein wirkliches Amid (Typus: $2NH_3$), während die übrigen Säuren der Reihe zwar leicht Aminsäuren (Typus: $NH_3 + H_2\Theta$) aber nur mit grosser Schwierigkeit wirkliche Amide bilden. Auch das der Kohlensäure entsprechende Chlorid: $\overset{''}{\Theta\Theta}.Cl_2$ (Carbonylchlorid, Phosgen) verhält sich bei den meisten Reactionen wie das Chlorid eines zweiatomigen Radicals. Es eliminirt bei Einwirkung von Wasser oder von Basen die beiden Chloratome gleichzeitig, aber es gibt doch bei Einwirkung von Alkohol, indem es nur die Hälfte seines Chlors eliminirt, eine chlorhaltige Aetherart die vollständig dem oben besprochenen Chlorpropionsäure- oder Chlormilchsäureäthyläther analog ist (vgl. §. 1005):

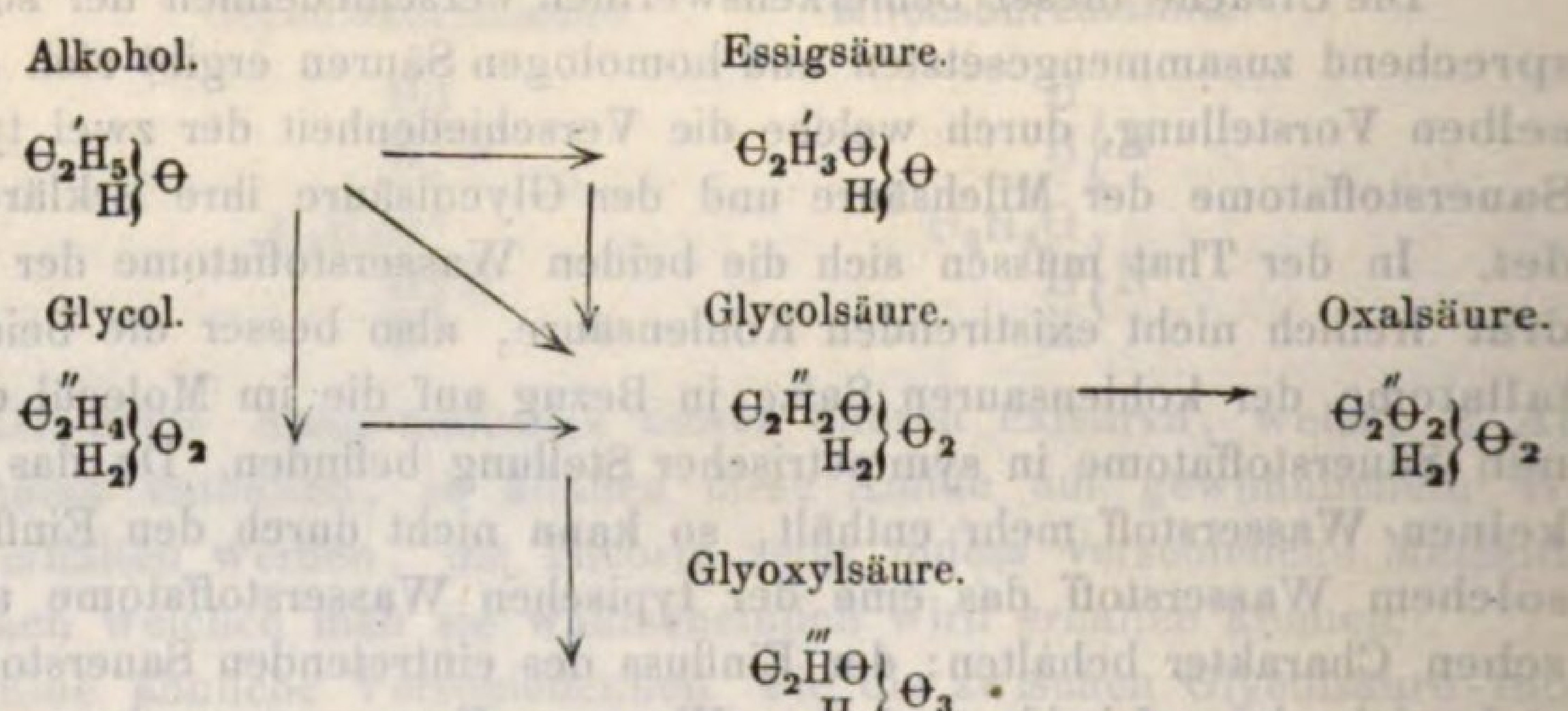
Chlorameisensäure-äthyläther. $\left.\begin{matrix}\overset{\prime}{\Theta Cl\Theta}\\ \Theta_2H_5\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}\left\{Cl\right.\\ \left.\Theta_2H_5\right\}\Theta\end{matrix}$ Chlorkohlensäure-äthyläther.

Auch dieses Chorid verhält sich also bisweilen wie ein zweiatomiges, bisweilen wie ein einatomiges Chlorid:

Chlorformylchlorid $\overset{\prime}{\Theta Cl\Theta}.Cl = \overset{\prime\prime}{\Theta\Theta}.Cl_2$ Carbonylchlorid.

1068. Die genetischen Beziehungen der Verbindungen der zweiatomigen Radicale: $\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-2}\Theta$ zu Verbindungen anderer Radicale sind schon mehrfach besprochen worden. Es genügt daher, sie hier kurz zusammenzustellen.

Die Beziehungen zu anderen Radicalen von gleichviel Kohlenstoffatomen sind ausgedrückt durch die Tabelle:



Gerade so wie durch directe Oxydation aus den einatomigen Alkoholen einatomige Säuren entstehen, z. B. aus Aethylalkohol Essigsäure (§. 792), so werden aus den zweiatomigen Alkoholen (Glycolen) durch directe Oxydation, z. B. durch den Sauerstoff der Luft unter Vermittlung von feinzertheiltem Platin, die zweiatomigen Säuren erhalten; aus Glycol entsteht Glycolsäure, aus Propylglycol Milchsäure (vgl. §. 999).

Werden in diesen zweiatomigen Säuren nochmals 2 Atome Wasserstoff durch directe Oxydation durch Sauerstoff ersetzt, so entstehen Oxalsäure oder mit dieser homologe Säuren.

Gerade so wie aus den einatomigen Alkoholen die zweiatomigen Alkohole erhalten werden können, indem man dem Radical ein Atom Wasserstoff entzieht und dann auf indirectem Weg die dem Wassertyp zugehörige Verbindung des neuen zweiatomigen Radicals darstellt; so können die einatomigen Säuren in zweiatomige übergeführt werden. Man ersetzt 1 Atom Wasserstoff der einatomigen Säure durch Chlor oder

Brom und lässt das so erhaltene Substitutionsproduct auf eine dem Wassertyp zugehörige Base einwirken. (Kekulé, Perkin und Duppa; vgl. §§. 302, 797).

Wird statt der Monobromessigsäure die Dibromessigsäure durch Basen zersetzt, so erhält man zunächst die von der Glycolsäure sich durch Substitution ableitende Monobromglycolsäure, die dann bei weiterer Zersetzung, indem das Radical wieder ein Atom Wasserstoff verliert, die dreiatomige Glyoxylsäure liefert (Perkin und Duppa; vgl. §. 798).

Umgekehrt kann aus Glycolsäure Essigsäure und aus Milchsäure Propionsäure erhalten werden, indem man zunächst durch Einwirkung von Phosphorchlorid die betreffenden Chloride darstellt, diese dann mit Wasser zersetzt und in den entstandenen Säuren (Monochloressigsäure, Monochlorpropionsäure) das Chlor durch Rückwärtssubstitution durch Wasserstoff ersetzt (Ulrich, Perkin und Duppa; vgl. §. 797). Dieselbe Reduction der zweiatomigen Säuren zu einatomigen kann auch direct durch Erhitzen mit Jodwasserstoff ausgeführt werden, so liefert z. B. die Milchsäure beim Erhitzen mit Jodwasserstoff leicht Propionsäure (Lautemann).

Endlich kann aus dem einatomigen Aethylalkohol durch Oxydation mit Salpetersäure, neben anderen Zersetzungsproducten auch die zweiatomige Glycolsäure erhalten werden (Debus).

Die Verbindungen der zweiatomigen Radicale: $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$ liefern bei manchen Zersetzungen Verbindungen der einatomigen um 1 At. Θ ärmeren Säureradicale: $\Theta_nH_{2n-1}\Theta$; und können umgekehrt aus den Verbindungen solcher Radicale erhalten werden.

Die Milchsäure zerfällt z. B. beim Erhitzen in Aldehyd, Kohlenoxyd und Wasser:

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{\Theta_3H_6\Theta_3} = \underset{\text{Aldehyd.}}{\Theta_2H_4\Theta} + \Theta\Theta + H_2\Theta.$$

Auch die Aminsäuren dieser zweiatomigen Radicale liefern bei manchen Zersetzungen Aldehyde, bei anderen Hydrate der fetten Säuren (vgl. §. 1098).

Die synthetische Bildung dieser Aminsäuren aus Aldehyden der fetten Säuren und Cyanwasserstoff wird nachher ausführlicher besprochen (§. 1096).

Auch Verbindungen einatomiger Alkoholradicale von 1 At. Θ weniger werden bisweilen bei Zersetzung von Verbindungen der zweiatomigen Radicale: $\Theta_nH_{2n-2}\Theta$ gebildet. So zerfällt z. B. die Lactaminsäure (Alanin) bei trockner Destillation zu Kohlensäure und Aethylamin (vgl. §. 1098).

Glycolylverbindungen.

Glycolid: $\Theta_2\overset{\prime\prime}{H_2}\Theta.\Theta$ (Glycolsäureanhydrid). Dessaignes *) er- 1069.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXIX. 342.

hielt das Glycolid 1854 durch Erhitzen von Tartronsäure auf 180°; es entsteht auch neben Glycolsäure, wenn krystallisirtes monochloressigsaures Kali (§. 871) auf 120° erhitzt wird (Kekulé). Das Glycolid ist ein weisses in kaltem Wasser unlösliches amorphes Pulver. Beim Kochen mit Wasser geht es langsam, beim Kochen mit Kalilösung oder Kalkwasser rasch in Glycolsäure über. Mit Ammoniak erzeugt es Glycolsäuremonamid.

1070. Glycolsäure *): $\Theta_2H_4\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Strecker und Socoloff stellten 1851 die Glycolsäure dar durch Kochen der Benzoglycolsäure mit verdünnten Säuren:

Benzoglycolsäure. Glycolsäure. Benzoesäure.

$$\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta \\ \Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \\ \left.H\right\}\Theta\end{matrix}\right. + H_2\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H_2}\Theta \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2 + \left.\begin{matrix}\Theta_7H_5\Theta \\ H\end{matrix}\right\}\Theta$$

und durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Glycocoll (§. 1099).

Dessaignes erhielt sie 1854 aus Glycolid (§. 1069). Debus 1856 als Oxydationsproduct des Aethylalkohols mittelst Salpetersäure (vgl. Glyoxalsäure). Wurtz zeigte 1857, dass das Glycol bei langsamer Oxydation, namentlich bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure, Glycolsäure erzeugt. Die Glycolsäure wird am leichtesten durch die mehrfach erwähnte Zersetzung der monochloressigsauren Salze erhalten (Kekulé; vgl. §. 871). — Monobromessigsäure liefert in derselben Weise Glycolsäure (Perkin und Duppa).

Darstellung. Monochloressigsaures Kali wird mit etwas Wasser einige Stunden auf 120° erhitzt und die Masse mit Aetheralkohol ausgezogen. Heintz **) empfiehlt, zur Reinigung der Säure, durch Zusatz von schwefelsaurem Kupferoxyd zur concentrirten Lösung des Rohproducts glycolsaures Kupferoxyd darzustellen und dieses in heisser wässriger Lösung durch Schwefelwasserstoff zu zersetzen. — (Die von Cloëz ***) 1852 in den Mutterlaugen von der Darstellung des Knallquecksilbers aufgefundene und als Homolactinsäure bezeichnete Säure ist offenbar mit Glycolsäure identisch.)

Die Glycolsäure ist in Wasser, Alkohol und Aether sehr löslich. Die wässrige Lösung der reinen (aus dem Silber- oder Kupfersalz abgeschiedenen und auch der aus Glycolid dargestellten) Säure hinterlässt

*) Socoloff u. Strecker, Ann. Chem. Pharm. LXXX. 17. — Dessaignes, ibid. LXXXIX. 339. Debus, ibid. C. 1; CII. 27. Wurtz, ibid. CIII. 367. — Kekulé, ibid. CV. 286. Perkin u. Duppa, ibid. CVIII. 113.

**) Pogg. Ann. CXII. 87.

***) Ann. Chem. Pharm. LXXXIV. 282.

beim Verdunsten weisse sehr zerfliessliche Krystalle. Durch Oxydation geht die Glycolsäure leicht in Oxalsäure über.

Glycolsaure Salze. Die bis jetzt bekannten Salze der Glycolsäure enthalten nur ein Aequivalent Metall. Das Kalksalz: $\Theta_2H_3Ca\Theta_3$ ist in kaltem Wasser sehr wenig löslich, es scheidet sich beim Erkalten der heissen Lösung in feinen sternförmig vereinigten Nadeln aus. Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich löslich und aus concentrirten Lösungen krystallisirbar. Das glycolsaure Silber wird als krystallinischer Niederschlag erhalten, wenn eine heisse Lösung von glycolsaurem Kalk mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt wird. Es löst sich in heissem Wasser unter theilweiser Zersetzung und Reduction von Silber. Das Kupfersalz wird erhalten, indem man eine heisse Lösung von Glycolsäure, einem glycolsauren Salz oder auch direct eine heisse Lösung von dem durch Hitze zersetzten monochloressigsauren Salz mit Kupfervitriollösung versetzt; es scheidet sich beim Erkalten als grünblaues Krystallpulver aus.

Aether der Glycolsäure sind bis jetzt nicht aus Glycolsäure dargestellt worden, aber man kennt Aethersäuren der Glycolsäure, in welchen der nichtmetallische Wasserstoff der Glycolsäure durch Alkoholradicale ersetzt ist (vgl. §. 1061). Man erhält diese Verbindungen durch eine Reaction, welche der Bildung der Glycolsäure aus Monochloressigsäure völlig analog ist, nämlich durch Einwirkung von monochloressigsaurem Natron auf Natriummethylat oder Natriumäthylat. Z. B.: 1071.

Monochloressigsaures Natron.	Natriummethylat.	Methylglycolsaures Natron.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_2Cl\Theta\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = \left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\left\{\begin{matrix}Cl & Na\\ \hline \Theta & \Theta H_3\end{matrix}\right.\\ Na\end{matrix}\right\}\Theta = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}\Theta H_3\\ \Theta_2\overset{''}{H}_2\Theta\end{matrix}\right\}\Theta\\ \left.Na\right\}\Theta\end{matrix} + NaCl.$$

Heintz *) hat auf diese Weise die Methylglycolsäure, Aethylglycolsäure und Amylglycolsäure dargestellt und verschiedene Salze dieser Säuren untersucht. Die Säuren sind ohne Zersetzung destillirbar.

Beim Kochen mit Kalilauge erleiden diese Säuren keine Zersetzung. Es ergibt sich dies aus den §. 1062 mitgetheilten Betrachtungen und daraus, dass die Glycolsäure keine Salze mit zwei Aequivalent Metall bildet.

Monobromglycolsäure: $\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{''}{H}Br\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$ entsteht, nach Perkin und Duppa, durch Zersetzung des bibromessigsauren Silbers (§. 875).

Diglycolsäure. Durch Oxydation des Diäthylenalkohols (§. 966) mittelst Platinmohr oder Salpetersäure erhielt Wurtz **) die Diglycolsäure: 1072.

*) Pogg, Ann. CIX. 301, 470. CXI. 552.
**) Ann. Chem. Pharm. CXVII. 136.

Diäthylenalkohol.	Diglycolsäure.
$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_4} \\ \overset{''}{C_2H_4} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$	$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_2\Theta} \\ \overset{''}{C_2H_2\Theta} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$

Sie ist isomer mit Aepfelsäure und krystallisirt in rhombischen in Wasser und Alkohol löslichen Prismen: $C_4H_6\Theta_5 + H_2\Theta$, die an trockner Luft verwittern. Die trockne Säure schmilzt bei 148°, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und zersetzt sich in höherer Temperatur.

Das Kalksalz: $C_4H_4Ca_2\Theta_5 + 3H_2\Theta$ krystallisirt in glänzenden Nadeln, die in kaltem Wasser fast unlöslich sind. Das Silbersalz: $C_4H_4Ag_2\Theta_5$ ist ein weisser Niederschlag. Ein saures Kalisalz: $C_4H_5K\Theta_5$ wird durch Zusatz von Diglycolsäure zur Lösung des neutralen Kalisalzes als krystallinischer in Wasser wenig löslicher Niederschlag erhalten.

Eine mit der Diglycolsäure offenbar identische und als Paraäpfelsäure bezeichnete Säure wurde von Heintz bei Darstellung von Glycolsäure durch Kochen von Monochloressigsäure mit Natronlauge erhalten. Die Bildung der Diglycolsäure unter diesen Umständen ist leicht verständlich, sie erfolgt vielleicht durch Vereinigung von 2 Mol. Glycolsäure unter Austritt von Wasser:

Glycolsäure.		Diglycolsäure.		
$2\ \left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_2\Theta} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$=$	$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_2\Theta} \\ \overset{''}{C_2H_2\Theta} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$	$+$	$H_2\Theta$

oder wahrscheinlich durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf schon gebildetes glycolsaures Natron:

Glycolsaures Natron.		Monchloressigsäure.		Diglycolsäure.		
$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_2\Theta} \\ HNa \end{matrix}\right\} \Theta_2$	$+$	$\overset{''}{C_2H_2\Theta}\left\{\begin{matrix} Cl \\ \Theta \end{matrix}\right.$ H	$=$	$\left.\begin{matrix} \overset{''}{C_2H_2\Theta} \\ \overset{''}{C_2H_2\Theta} \\ H_2 \end{matrix}\right\} \Theta_3$	$+$	$NaCl$.

Heintz erhielt ein sauer reagirendes in grossen Prismen krystallisirtes Ammoniaksalz: $C_4H_5(NH_4)\Theta_5$ und ein krystallisirtes Barytsalz: $C_4H_4Ba_2\Theta_5 + H_2\Theta$.

1073. Diglycoläthylensäure. Von Wurtz *) durch Oxydation des Triäthylenalkohols (§. 966) mittelst Salpetersäure erhalten:

*) Ann. Chem. Pharm. CXVII. 139.

Triäthylenalkohol. Diglycoläthylensäure.

$$\left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ \Theta_2H_4\\ \Theta_2H_4\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4 \qquad \left.\begin{matrix}\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2\Theta}\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2\Theta}\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_4}\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_4$$

Die Säure krystallisirt erst bei längerem Stehen. Das Kalksalz ist in Wasser viel löslicher als diglycolsaurer Kalk und krystallisirt in amianthähnlichen Nadeln.

G l y c o l c h l o r i d, identisch mit M o n o c h l o r a c e t y l c h l o r i d: 1074.
$\overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2\Theta}.Cl_2 = \Theta_2H_2\overset{\prime}{Cl}\Theta.Cl$. Es entsteht bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Glycolsäure und schliesst sich dadurch an die übrigen Glycolylverbindungen an. Bei anderen Bildungsweisen und bei allen bis jetzt bekannten Zersetzungen verhält sich wie das Chlorid des einfach gechlorten Acetyls. Es ist §. 883 beschrieben.

S u l f o e s s i g s ä u r e: $S\Theta_2.\Theta_2H_2\Theta_2.H_2.\Theta_2$. Zu den Verbindungen 1075.
des Radicals der Glycolsäure muss auch die von M e l s e n s *) 1842 bei Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Essigsäure entstehende Sulfoessigsäure gerechnet werden, die später von H o f m a n n u. B u c k t o n **) auch durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Acetamid und Acetonitril erhalten wurde.

Die S u l f o e s s i g s ä u r e entsteht aus Essigsäure durch eine Reaction, die derjenigen, durch welche aus Alkohol I s ä t h i o n s ä u r e (§§. 994 ff.) gebildet wird vollständig entspricht (vgl. auch §§. 306, 355). Sie kann ausgedrückt werden durch die Formel:

Typus. Sulfoessigsäure.

$$\begin{matrix}H\\ \left.\begin{matrix}H\\H\\H\\H\\H\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\ \}\Theta\\ \\ \}\Theta\end{matrix}\end{matrix} \qquad \left.\begin{matrix}H\\ \overset{\prime\prime}{\Theta_2H_2\Theta}\\ \overset{\prime\prime}{S\Theta_2}\\ H\end{matrix}\right.\begin{matrix}\\ \}\Theta\\ \\ \}\Theta\end{matrix}$$

Zur Darstellung der Sulfoessigsäure sättigt man Eisessig mit Schwefelsäureanhydrid, erwärmt einige Zeit, verdünnt mit Wasser, neutralisirt mit kohlensaurem Blei und dampft die filtrirte Lösung zur Krystallisation ab. Die aus dem so erhaltenen s u l f o e s s i g s a u r e n B l e i mit Schwefelwasserstoff abgeschiedene S u l f o e s s i g s ä u r e bildet zerfliessliche, bei 62° schmelzende Säulen. Sie ist zweibasisch. Ihre Salze sind meist in Wasser löslich und krystallisirbar.

*) Ann. Chem. Pharm. XLIV. 97; LII. 275.
**) ibid. C. 141.

Die Sulfoessigsäure geht beim Erwärmen mit Schwefelsäureanhydrid oder mit rauchender Schwefelsäure in Disulfometholsäure über (vgl. §. 998).

Sie ist die einzige bis jetzt bekannte Sulfosäure der zweiatomigen Radicale: $C_nH_{2n-2}\Theta$.

Lactylverbindungen.

1076. Milchsäure: $C_3H_6\Theta_3 = \left.\begin{matrix}C_3H_4\Theta'' \\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Die Milchsäure wurde 1780 von Scheele in saurer Milch aufgefunden, ihre Zusammensetzung wurde 1832 von Mitscherlich und von Liebig festgestellt.

Die Milchsäure findet sich, wie es scheint, nicht fertig gebildet im lebenden Pflanzen- oder Thierorganismus. Sie entsteht aus den Zuckerarten, aus Gummi und selbst aus Stärkemehl durch eine eigenthümliche unter dem Einfluss gewisser Fermente stattfindende Gährung. Daher enthalten theilweise zersetzte thierische Flüssigkeiten und sauer gewordene Pflanzensäfte häufig Milchsäure. Auch die Milchsäure des Magensaftes entsteht offenbar durch eine solche Zersetzung.

In besonders grosser Menge findet sie sich z. B. in saurer Milch, im Sauerkraut, in Gerberlohe, in gegohrenem Runkelrübensaft etc.

Von den künstlichen Bildungsweisen der Milchsäure sind besonders die folgenden von Interesse:

1) Propylglycol (§. 970) wird bei Gegenwart von Platinschwarz durch den Sauerstoff der Luft zu Milchsäure oxydirt (vgl. §§. 937, 1067) Wurtz *).

2) Monochlorpropionsäure (§. 895) liefert, wenn ihre Salze mit Wasser erhitzt werden, Milchsäure.

3) Alanin (§. 1100) zerfällt bei Einwirkung von salpetriger Säure unter Bildung von Milchsäure. Strecker **).

Da das Alanin durch Vereinigung von Acet-aldehyd und Cyanwasserstoff (Nitril der Ameisensäure) erzeugt werden kann, so ist diese Bildung der Milchsäure eine auf Umwegen verwirklichte Synthese durch Vereinigung von Aldehyd mit Ameisensäure:

Aldehyd.		Ameisensäure.		Milchsäure.
$C_2H_4\Theta$	+	$CH_2\Theta_2$	=	$C_3H_6\Theta_3$

1077. Zur Darstellung der Milchsäure verwendet man gewöhnlich ihre Bildung bei Gährung der Zuckerarten, besonders des Rohrzuckers und des Milchzuckers. Auch das Sauerkraut ist ein ziemlich ergiebiges Material.

*) Ann. Chem. Pharm. CV. 205.

**) ibid. LXXV. 42.

Bei Darstellung der Milchsäure durch Gährung ist zu berücksichtigen, dass diese Gährung durch Anwesenheit einer grösseren Menge freier Säure verhindert wird. Löst man z. B. in Milch noch mehr Milchzucker auf und lässt man die Flüssigkeit bei Sommertemperatur (15° — 20°) in offenen Gefässen stehen, so wird sie bald sauer und es verwandelt sich nicht nur der in der Milch enthaltene, sondern auch ein Theil des zugesetzten Milchzuckers in Milchsäure; aber man muss von Zeit zu Zeit die freie Säure mit kohlensaurem Natron neutralisiren, um allen Milchzucker in Milchsäure überzuführen (Boutron und Fremy). Besonders zweckmässig ist die folgende Methode. Man löst Rohrzucker (3000 Gr.) und etwas Weinsäure (15 Gr.) in siedendem Wasser (13 Liter), lässt mehrere Tage stehen, setzt dann etwa 100 Gr. alten Käse, der in 4000 Gr. saurer Milch vertheilt ist und 1500 Gr. Schlemmkreide zu und überlässt das Gemisch, unter öfterem Umrühren, an einem etwa 30°—35° warmen Ort sich selbst. Nach 8 — 10 Tagen ist die Masse zu einem steifen Brei von milchsaurem Kalk erstarrt. (Bei zu langem Stehen wird die Masse wieder flüssiger und es bildet sich buttersaurer Kalk, § 896). Man setzt der rohen Masse 10 Liter siedendes Wasser und 15 Gr. Aetzkalk zu, filtrirt und dampft das Filtrat zur Syrupconsistenz ein. Nach einigen Tagen krystallisirt der milchsaure Kalk in körnigen Krusten aus. Zur Reinigung wird der milchsaure Kalk mehrmals mit wenig kaltem Wasser angerührt und ausgepresst oder auch nochmals aus siedendem Wasser krystallisirt. — Man zersetzt dann den in dem doppelten Gewicht siedenden Wassers gelösten milchsauren Kalk mit verdünnter Schwefelsäure (auf 1000 Gr. des ausgepressten Kalksalzes 210 Gr. concentrirte Schwefelsäure), filtrirt heiss vom niedergefallenen Gyps ab und kocht die Flüssigkeit (etwa $^1/_4$ Stunde lang) mit kohlensaurem Zinkoxyd (auf je 1000 Gr. der zugesetzten Schwefelsäure 1400 Gr. kohlensaures Zinkoxyd). Die kochend filtrirte Flüssigkeit setzt nach einiger Zeit farblose krystallinische Krusten von milchsaurem Zinkoxyd ab. Man löst endlich dieses Zinksalz in $7^1/_2$ Th. siedendem Wasser, zersetzt mit Schwefelwasserstoffgas und dampft die abfiltrirte Lösung von Milchsäure zur Syrupconsistenz ein (Bensch) *).

Statt des kohlensauren Kalkes kann, und die Darstellung wird dadurch vereinfacht, auch Zinkoxyd (käufliches Zinkweiss) dem Gährungsgemisch zugesetzt werden. Man nimmt im Allgemeinen die von Bensch angegebenen Verhältnisse, aber man setzt $^1/_3$ Wasser mehr zu, nimmt statt der Schlemmkreide 1200 Gr. Zinkoxyd und hält die Temperatur während der Gährung möglichst constant auf 40° — 45°. Nach 8 — 10 Tagen ist die Innenwand des Gefässes mit weissen Krystallkrusten von milchsaurem Zinkoxyd bekleidet, welches durch ein- oder zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhalten wird. Die aus dem Zinksalz dargestellte Milchsäure enthält gewöhnlich Mannit, der aus der concentrirten Säure nur zum Theil auskrystallisirt. Zu seiner Entfernung schüttelt man die noch wasserhaltige Säure mit Aether, hebt die ätherische Lösung ab und gewinnt durch Verdunsten des Aethers reine Milchsäure (Lautemann) **).

Zur Darstellung der Milchsäure aus Sauerkraut kockt man dieses mit Wasser, sättigt das Filtrat mit Zinkweiss oder kohlensaurem Zinkoxyd und erhält durch Erkalten des eingeengten Filtrats milchsaures Zinkoxyd (Liebig).

*) Ann. Chem. Pharm. LXI. 175.
**) ibid. CXIII. 242.

1078. Eigenschaften. Die Milchsäure ist in völlig entwässertem Zustand eine farblose, syrupdicke Flüssigkeit von 1,215 sp. Gew. (bei 20°). Sie ist sehr hygroskopisch und löst sich in Wasser, Alkohol und Aether in jedem Verhältniss; sie wird von Aether der wässrigen Lösung entzogen. Man hat die Milchsäure bis jetzt nicht in festem Zustand erhalten können, bei — 24° ist sie noch flüssig. Beim Erhitzen wird sie zum Theil zersetzt, ein anderer Theil destillirt unverändert oder wird wahrscheinlicher im Destillat durch Vereinigung der Spaltungsprodukte wiedererzeugt. Nach Engelhardt siedet die Milchsäure bei raschem Erhitzen an einem eingesenkten Platindraht bei 200°.

Zersetzungen. Wird Milchsäure längere Zeit auf 140° — 150° erhitzt, so entweicht Wasser und verdünnte Milchsäure und es bleibt Dilactylsäure (§. 1085), die bei weiterem Erhitzen (250°) sich zum Theil in Wasser und Lactid (§. 1084) spaltet, während ein anderer Theil zu Wasser, Kohlenoxyd und Aldehyd zerfällt (§. 1068). Erhitzt man Milchsäure mit concentrirter Schwefelsäure, so entweicht viel Kohlenoxyd, destillirt man mit Braunstein und Schwefelsäure, so entstehen Kohlensäure und Aldehyd; setzt man dabei Kochsalz zu, oder destillirt man mit Braunstein und Salzsäure, so bildet sich Chloral (§. 885); durch Oxydation mit Salpetersäure wird Oxalsäure erzeugt.

Zersetzt man milchsaures Kali durch den galvanischen Strom, so zerfällt die Milchsäure, wie bei anderen Oxydationen in Kohlensäure und Aldehyd (Kolbe) *). Durch Reduction, beim Erhitzen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, geht die Milchsäure direct in Propionsäure über (Lautemann) **).

Diese Reduction scheint in gewissen Bedingungen auch bei Gährung milchsaurer Salze stattzufinden. Wenigstens erhielt Strecker, (vgl. §. 895) aus einem nach der Vorschrift von Bensch dargestellten Gährungsgemisch neben milchsaurem Kalk und Mannit auch viel propionsauren Kalk. Gewöhnlich entsteht bei längerem Stehen dieses Gährungsgemisches wesentlich Buttersäure (vgl. §. 896), aber die so dargestellte Buttersäure ist nie rein, sie enthält meist Essigsäure, Propionsäure, Baldriansäure und, wie es scheint, auch noch höhere Säuren dieser homologen Reihe.

Lässt man auf Milchsäure oder auf milchsauren Kalk rauchende Schwefelsäure einwirken, so entsteht Disulfometholsäure (§. 998) (Strecker) ***). Bei Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Milchsäure oder milchsaure Salze wird Lactylchlorid (= Chlorpropionylchlorid §. 1087) erzeugt.

*) Ann. Chem. Pharm. CXIII. 244.

**) ibid. CXIII. 217.

***) ibid. CXVIII. 291.

Milchsaure Salze *). Die Milchsäure ist eine starke Säure, sie treibt die Essigsäure und in vielen Fällen sogar die Salzsäure aus. 1079.

In den gewöhnlichen (neutralen) milchsauren Salzen ist 1 Aeq. Wasserstoff des Milchsäuremoleculs durch Metall ersetzt. Man kennt indess für einzelne Metalle, namentlich für das Zinn, Salze, in welchen die beiden Wasserstoffatome der Milchsäure durch Metall vertreten sind. Man kennt ferner einige übersaure Salze; d. h. moleculare Aneinanderlagerungen von normalem Salz mit Säurehydrat (vgl. §. 810); und man kennt endlich einige diesen übersauren Salzen analoge Doppelsalze.

Die milchsauren Salze sind sämmtlich in Aether unlöslich; die meisten sind in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich.

1) Normale Salze: $\left.\begin{matrix}\overset{''}{\Theta_3H_4\Theta}\\ H.M\end{matrix}\right\}\Theta_2$.

Das Kali-, das Natron-, das Ammoniak- und das normale Barytsalz der Milchsäure sind in Wasser löslich und nicht krystallisirbar.

Milchsaurer Kalk; $\Theta_3H_5Ca\Theta_3 + 2\frac{1}{2}\ H_2\Theta$ (vgl. §. 811) bildet weisse zu Warzen vereinigte Nadeln, die in Alkohol und in siedendem Wasser leicht, in kaltem Wasser weit weniger löslich sind (9,5 Th. Wasser).

Mit denjenigen Metallen, deren Schwefelsäuresalze isomorph sind (Vitriole), namentlich mit Magnesia, Zink, Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel, bildet die Milchsäure Salze, die denselben Krystallwassergehalt und in den Eigenschaften grosse Aehnlichkeit zeigen. Das wichtigste dieser Salze ist das milchsaure Zinkoxyd: $\Theta_3H_5Zn\Theta_3 + \frac{1}{2}\ H_2\Theta$ (vgl. §. 811), es bedarf 58 Th. kalten, 6 Th. kochenden Wassers zur Lösung und krystallisirt in glänzenden Nadeln oder in kleinen zu Krusten vereinigten Krystallen; es verliert sein Krystallwasser leicht bei 100°, und kann auf 210° erhitzt werden ohne Zersetzung zu erleiden. Aus der heissen Lösung kann das Zink durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff vollständig gefällt werden. Das normale milchsaure Kupferoxyd krystallisirt aus Wasser in schön blauen Krystallen; $\Theta_3H_5Cu\Theta_3 + H_2\Theta$, die schon in trockner Luft ihr Wasser verlieren und bei etwa 200° eine Zersetzung erleiden, durch welche viel Aldehyd erzeugt wird. Milchsaures Silberoxyd ist in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, beim Erwärmen leicht löslich, es krystallisirt in kleinen, meist warzenförmig vereinigten Nadeln: $\Theta_3H_5Ag\Theta_3 + H_2\Theta$. Milchsaures Bleioxyd konnte bis jetzt nicht krystallisirt erhalten werden.

2) Salze mit zwei Aequivalent Metall sind bis jetzt nur wenige bekannt. Alle Metalle von stark ausgeprägt basischen Eigenschaften ersetzen nur ein Atom Wasserstoff der Milchsäure; das zweite Wasserstoffatom scheint (in Uebereinstimmung mit den oben entwickelten Ansichten, §. 1059) nur von denjenigen Metallen ersetzt werden zu können, die in ihrer chemischen Natur sich den Säureradicalen nähern. Ein Zinn(oxydul)salz von der Zusammensetzung $\Theta_3H_4Sn_2\Theta_3$ wird beim Vermischen einer Lösung von Zinnchlorür mit milchsaurem Natron als weisses Krystallpulver erhalten. Ein Kupfersalz, welches wahrscheinlich die Zusammensetzung $\Theta_3H_4Cu_2\Theta_3$ zeigt, entsteht, wenn Milchsäure mit überschüssigem, kohlensaurem Kupferoxyd gekocht wird.

*) Vgl. bes. Engelhardt und Maddrell. Ann. Chem. Pharm. LXIII. 88; Brüning, ibid. CIV. 191. Strecker, ibid. XCI. 352.

3) Uebersaure milchsaure Salze mancher Basen werden durch Verdunsten der mit Milchsäure versetzten Lösung des neutralen Salzes erhalten. Man kennt wesentlich das Barytsalz: $\Theta_3H_5Ba\Theta_3$, $\Theta_3H_6\Theta_3$ und das Kalksalz: $\Theta_3H_5Ca\Theta_3$, $\Theta_3H_6\Theta_3$, $H_2\Theta$.

4) Von den Doppelsalzen der Milchsäure mögen erwähnt werden: Milchsaures Kalkkali, milchsaures Kalknatron und milchsaurer Zinknatron; z. B.: $\Theta_3H_5Ca\Theta_3 + C_3H_5K\Theta_3$. Eine Verbindung von der Zusammensetzung: $\Theta_3H_5Ca\Theta_3$, $CaCl + 3H_2\Theta$ kann in wohlausgebildeten prismatischen Krystallen erhalten werden.

1080. Aether der Michsäure*). Die theoretischen Beziehungen der verschiedenen Aetherarten der Milchsäure wurden oben besprochen (§. 1062) und es ist hier nur einiges Thatsächliche beizufügen.

Michsäure-monäthyläther. $\Theta_3H_5(\Theta_2H_5)\Theta_3$. Kann durch Destillation von milchsaurem Kali-Kalk (1 Th.) mit äthylschwefelsaurem Kali erhalten werden (Strecker); man erhält ihn leicht, indem man Milchsäure mit Alkohol auf 170⁰ erhitzt. (Wurtz und Friedel). Der Aether ist eine neutrale Flüssigkeit, die bei 156⁰ siedet und sich in Wasser löst, indem er rasch in Milchsäure und Alkohol zerfällt. Er löst viel Chlorcalcium und gibt damit eine krystallisirende Verbindung: CaCl, $4\Theta_3H_5(\Theta_2H_5)\Theta_3$. Mit weingeistigem Ammoniak verdunstet, liefert es Lactamid (§. 1093).

Es löst Kalium unter Wasserstoffentwicklung auf und erzeugt so eine mit äthylmilchsaurem Kali (§. 1061) isomere Verbindung, aus welcher bei Einwirkung von Aethyljodid der Milchsäurediäthyläther erhalten werden kann (Wurtz und Friedel).

1081. Aethylmilchsäure. $\Theta_3H_4(\Theta_2H_5)H\Theta_3$. Das Kali- und das Kalksalz dieser Säure werden erhalten, wenn Milchsäurediätyläther mit Kalilauge oder mit Kalkmilch gekocht wird. Das Kalksalz krystallisirt in weissen Warzen, das Zinksalz, trocknet zu einer gummiartigen Masse ein. Das Silbersalz bildet beim Krystallisiren aus siedender wässriger Lösung seidenglänzende büschelförmig vereinigte Nadeln (Wurtz, Butlerow).

Erhitzt man Aethylmilchsäure mit concentrirter Jodwasserstoffsäure, so entsteht (durch Austausch des Aethyls gegen Wasserstoff) Aethyljodid und Milchsäure; wird Jodwasserstoffsäure im Ueberschuss angewandt, so tritt statt der Milchsäure Propionsäure auf (Butlerow).

Lässt man auf äthylmilchsaures Silber Aethyljodid einwirken, so wird Milchsäurediäthyläther erhalten (Butlerow).

Die Aethylmilchsäure entsteht auch (neben Methylenjodid und Acrylsäure) bei Einwirkung von Natriumäthylat auf Jodoform. In welcher

*) Vgl. bes. Strecker, Ann. Chem. Pharm. XCI. 352; — Wurtz; ibid. CXII. 233; CXVIII. 325. Anm. und Ann. Chem. Phys. LIX. 161; — Butlerow, Ann. Chem. Pharm. CXIV. 206; CXVIII. 325; — Wurtz u. Friedel, Compt. rend. LII. 1067.

Weise die Aethylmilchsäure bei dieser synthetischen Bildung erzeugt wird, ist noch nicht völlig aufgeklärt. Butlerow macht darauf aufmerksam, dass sie vielleicht durch direkte Vereinigung von Acrylsäure mit Alkohol gebildet würde:

$$\underset{\text{Acrylsäure.}}{\Theta_3H_4\Theta_2} + \underset{\text{Alkohol}}{\Theta_2H_6\Theta} = \underset{\text{Aethylmilchsäure.}}{\Theta_3H_4(\Theta_2H_5)H\Theta_3}.$$

Milchsäurediäthyläther. $\Theta_3H_4(\Theta_2H_5)_2\Theta_3$; wird erhalten, wenn Chlormilchsäureäthyläther (Chlorpropionsäureäthyläther §. 1088) auf Natriumäthylat einwirkt (Wurtz). 1082.

Er entsteht ferner aus äthylmilchsaurem Silber bei Einwirkung von Aethyljodid (Butlerow); und ebenso bei Einwirkung von Aethyljodid auf die aus Milchsäuremonäthyläther dargestellte Kaliumverbindung (Wurtz und Friedel).

Der Milchsäurediäthyläther ist eine angenehme riechend Flüssigkeit, die bei 156°,5 siedet. Er ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol und Aether.

Beim Kochen mit Kalilauge oder Kalkmilch verliert er nur das eine der beiden Alkoholradikale und zerfällt zu Alkohol und äthylmilchsaurem Salz. Bei Einwirkung von Ammoniak findet eine ähnliche Zersetzung statt, durch welche Alkohol und das Amid der Aethylmilchsäure erzeugt wird (§. 1093).

Butyrylmilchsäureäthyläther *). Wenn Chlormilchsäureäthyläther mit buttersaurem Kali längere Zeit auf 100° erhitzt wird, so entsteht der Butyrylmilchsäureäthyläther, als in Wasser unlösliche, in Alkohol und in Aether lösliche Flüssigkeit. Siedep. 208°. 1083.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_4H_7\Theta \\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta\end{matrix}\right\}\Theta \qquad \left.\begin{matrix}\Theta_3H_4\Theta \\ \Theta_2\overset{\prime}{H_5}\end{matrix}\right\}\Theta.$$

Er zerfällt beim Erhitzen mit Kalilauge zu Alkohol, Buttersäure und Milchsäure (Wurtz).

Lactid **). (Anhydrid der Milchsäure); $\Theta_3H_4\Theta_2 = \Theta_3\overset{\prime\prime}{H_4}\Theta . \Theta$. Es entsteht bei trockner Dsstillation der Milchsàure. Zu seiner Darstellung dampft man das bei langsamer Destillation der Milchsäure erhaltene Destillat bei 100° ein, wäscht mit kaltem Alkohol und krystallisirt aus heissem Alkohol um. Das Lactid krystallisirt in rhombischen Tafeln, die bei etwa 100° schmelzen; es siedet bei etwa 250°. Es löst sich nur wenig in heissem Wasser. Beim Kochen mit Wasser geht es langsam, bei Einwirkung von Basen rasch in Milchsäure über. Mit Ammoniak er- 1084.

*) Wurz, Ann. Chem. Pharm. CXII. 235.

**) J. Gay-Lussac und Pelouze (1833) Ann. Chem. Pharm. VII. 43; Pelouze ibid. LIII. 116; Engelhardt ibid. LXX. 243.

zeugt es Milchsäuremonanid (§. 1093); mit Aethylamin Lactäthylamid (§. 1093).

1085. **Dilactylsäure** *) (wasserfreie Milchsäure). $\Theta_6H_{10}\Theta_5$. Wenn man Milchsäure längere Zeit auf 130°—200 erhitzt, so bleibt eine blassgelbe, amorphe, leicht schmelzbare Masse, die beim Kochen mit Wasser langsam, bei Einwirkung von Alkalien rasch in Milchsäure übergeht, und bei trockner Destillation zu Lactid und Wasser zerfällt.

Dilactylsäure-monäthyläther **); $(\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta)_2(\Theta_2H_5)H.\Theta_3$, wird als bei etwa 235 siedende Flüssigkeit erhalten, wenn man Chlormilchsäureäther mit einer alkoholischen Lösung von milchsaurem Kali auf 100° erhitzt.

Trilactylsäureäther ***); $(\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta)_3(\Theta_2H_5)_2.\Theta_4$, entsteht durch direkte Vereinigung von Lactid (2 Mol.) mit Milchsäurediäthyläther (1 Mol.).

Der erstere dieser beiden Aether kann als saurer Aether der Dilactylsäure, der letztere als neutraler Aether der noch unbekannten Trilactylsäure betrachtet werden.

Dilactylsäure.	Dilactylsäuremonäthyläther.	Trilactylsäure.	Trilactylsäureäther.
$\left.\begin{array}{c}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{array}{c}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ \Theta_2H_5\\ H\end{array}\right\}\Theta_3$	$\left.\begin{array}{c}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ H_2\end{array}\right\}\Theta_4$	$\left.\begin{array}{c}\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\\ (\Theta_2H_5)_2\end{array}\right\}\Theta_4$

1086. **Lacton** †); $\Theta_5H_8\Theta_2$. Bei Destillation von Milchsäure entsteht neben Lactid noch eine bei etwa 92° siedende Flüssigkeit von aromatischem Geruch. Das Lacton steht zur Milchsäure in ähnlicher Beziehung wie das Aceton zur Essigsäure ††), seine Bildung erklärt sich aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Milchsäure.}}{2\Theta_3H_6\Theta_3} = \underset{\text{Lacton.}}{\Theta_5H_8\Theta_2} + \Theta\Theta_2 + 2H_2\Theta.$$

1087. **Lactylchlorid** †††) $\Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta.Cl_2$ (identisch mit Chlorpropionylchlo-

*) Pelouze (1845) Ann. Chem. Pharm. LIII. 112; Engelhardt, ibid. LXX. 241.

**) Wurtz und Friedel, Compt. rend. LII. 1070.

***) Wurtz und Friedel, ibid.

†) Pelouze, Ann. Chem. Pharm. LIII. 118.

††) Die Beziehung des Lactons zur Milchsäure unterscheidet sich von derjenigen des Acetons zur Essigsäure genau wie die Beziehung der salicyligen Säure (Halbaldehyd) zur Salicylsäure von derjenigen des Aldehyds zur Essigsäure. — Das Lacton kann demnach durch die Formel ausgedrückt werden:

$$\underset{\text{Lacton.}}{\left.\begin{array}{c}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4\\ \Theta_3\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\end{array}\right\}\Theta} \qquad \underset{\text{Typus.}}{H_2 + H_2\Theta.}$$

†††) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. CVII. 192; Ulrich, ibid. CIX. 268.

rid: $\Theta_3\overset{\prime}{H}_4Cl\Theta.Cl$). Durch Destillation von milchsaurem Kalk mit dem doppelten Gewicht Phosphorsuperchlorid erhält man das mit Phosphoroxychlorid gemengte Chlorid der Milchsäure, dessen Reindarstellung bis jetzt nicht gelang, weil es bei der Destillation theilweise Zersetzung erleidet.

Das Lactylchlorid zerfällt mit Wasser zu Salzsäure und Chlorpropionsäure (§. 895), es verhält sich also wie Monochlorpropionylchlorid. Mit Wasser und Zink liefert es durch Rückwärtssubstitution der anfangs gebildeten Monochlorpropionsäure Propionsäure; beim Erhitzen mit Kalihydrat erzeugt es Milchsäure. Lässt man Lactylchlorid auf Alkohol einwirken, so entsteht Chlormilchsäureäther.

Chlormilchsäureäther, Chlorpropionsäureäther *); 1088.
$\Theta_3\overset{\prime}{H}_4Cl.H.(\Theta_2H_5).\Theta$. Man erhält diesen Aether leicht, indem man das bei Destillation von milchsaurem Kalk mit Phosphorsuperchlorid erhaltene Product in Alkohol giesst und dann mit Wasser fällt. Der gereinigte Aether ist eine aromatisch riechende Flüssigkeit, die bei 143° siedet.

Der Chlorpropionsäureäther gibt mit Alkalien Chlorpropionsäure; bei längerer Einwirkung von Zink und Wasser direct Propionsäure. Mit Natriumäthylat erzeugt er Milchsäurediäthyläther (§. 1082); mit milchsaurem Kali Dilactylsäuremonäthyläther (§. 1085); mit buttersaurem Kali erhitzt bildet er Butylmilchsäureäthyläther (§. 1083).

Paramilchsäure, Fleischmilchsäure **). Berzelius ent- 1089.
deckte 1806 im Muskelfleisch eine Säure, die er für identisch mit der aus saurer Milch dargestellten Milchsäure hielt. Liebig zog dieses Vorkommen in Zweifel, indem er namentlich darauf aufmerksam machte, dass die von Berzelius gefundenen Thatsachen nicht hinreichten die Identität beider Säuren festzustellen. 1847 zeigte dann Liebig, dass die Fleischflüssigkeit allerdings eine Säure enthält, die mit der gewöhnlichen Milchsäure gleiche Zusammensetzung zeigt und mit ihr in vielen Eigenschaften übereinstimmt in anderen Eigenschaften dagegen wesentliche Verschiedenheit zeigt. Strecker fand 1858, dass die Fleischmilchsäure durch längeres Erhitzen auf 130° — 140° und Auflösen der gebildeten wasserfreien Milchsäure in Wasser in gewöhnliche Milchsäure übergeführt werden kann.

Zur Darstellung der Paramilchsäure laugt man zerhacktes Fleisch mit kaltem Wasser oder verdünntem Weingeist aus, versetzt mit Barytwasser, coagulirt das Albumin durch Kochen, filtrirt und dampft ein. Dem syrupartigen Rückstand

*) Wurtz, Ann. Chem. Pharm. CVII. 194; Ulrich, ibid. CIX. 268.

**) Liebig, Ann. Chem. Pharm. LXII. 278 und 326. — Engelhardt, ibid. LXV. 259; Heintz, Pogg. Ann. LXXV. 391. — Strecker, Ann. Chem. Pharm. CV. 313.

setzt man Schwefelsäure zu, schüttelt mit Aether und erhält durch Verdunsten der ätherischen Lösung die Fleischmilchsäure. Sollen gleichzeitig die übrigen im Muskelfleisch enthaltenen Stoffe gewonnen werden, so muss das Verfahren etwas abgeändert werden. Die Milchsäure ist dann, nachdem Kreatin, inosinsaurer Baryt etc. auskrystallisirt sind, in der letzten Mutterlauge enthalten.

Die Fleischmilchsäure ist der gewöhnlichen Milchsäure sehr ähnlich; sie bleibt wie diese beim Verdunsten ihrer Lösung als unkrystallisirbarer Syrup.

Einige Salze der Fleischmilchsäure weichen von den entsprechenden Salzen der gewöhnlichen Milchsäure in Löslichkeit und in Krystallwassergehalt ab. So enthält der paramilchsaure Kalk ($\Theta_3H_5Ca\Theta_3 + 2H_2\Theta$) weniger Krystallwasser als der milchsaure Kalk und ist in Wasser weniger löslich. Das Zinksalz der Fleischmilchsäure ($\Theta_3H_5Zn\Theta_3 + H_2\Theta$) enthält weniger Wasser als das der gewöhnlichen Milchsäure, ist aber in Wasser und auch in Alkohol weit löslicher als dieses. Auch das Magnesiasalz und das Kupfersalz zeigen Verschiedenheiten.

1090. **Oxybuttersäure, Acetonsäure, Butylactinsäure:** $\Theta_4H_8\Theta_3 = \left.\begin{matrix}\Theta_4\overset{''}{H_6}\Theta\\ H_2\end{matrix}\right\}\Theta_2$. Es sind drei Säuren bekannt, die sich von der Milchsäure nur durch einen Mehrgehalt von ΘH_2 unterscheiden. Die erste, Acetonsäure, wurde von Städeler *) durch eine synthetische Reaction aus Aceton dargestellt; die Butylactinsäure erhielt Wurtz **) durch Oxydation des Amylglycols; die Oxybuttersäure endlich stellten Friedel und Machuca ***) und gleichzeitig Naumann †) durch Zersetzung der Monobrombuttersäure dar. Nach den bis jetzt vorliegenden Angaben scheinen Acetonsäure und Butylactinsäure identisch, die Oxybuttersäure aber von beiden verschieden zu sein. Da indess diese drei Säuren bis jetzt nur wenig untersucht sind, so ist weder ihre Verschiedenheit noch ihre Identität mit Sicherheit festgestellt.

Acetonsäure. Wenn Aceton mit wässriger Blausäure und Salzsäure vermischt, die Mischung nach längerem Stehen gekocht und dann im Wasserbad eingedampft wird, so bleibt ein bräunlicher Syrup, der allmälig krystallinisch erstarrt und aus einem Gemenge von Salmiak und Acetonsäure besteht. Die Acetonsäure wird mit Aether ausgezogen und aus Wasser oder Aether umkrystallisirt. Sie bildet kleine luftbeständige Prismen. Das Zinksalz: $\Theta_4H_7Zn\Theta_3 + H_2\Theta$ krystallisirt in dünnen sechsseitigen Tafeln oder Prismen, es ist in kaltem Wasser wenig in Alkohol und Aether nicht löslich. Das Barytsalz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich, es krystallisirt in Nadeln oder in feinen Prismen. Die Bildung der Acetonsäure erklärt sich aus der Gleichung:

$$\underset{\text{Aceton.}}{\Theta_3H_6\Theta} + \underset{\text{Blausäure.}}{\Theta NH} + 2H_2\Theta + HCl = \underset{\text{Acetonsäure.}}{\Theta_4H_8\Theta_3} + NH_4Cl.$$

*) Ann. Chem. Pharm. CXI. 320.

**) ibid. CVII. 197.

***) Compt. rend. LII. 127.

†) Ann. Chem. Pharm. CXIX. 115.

Die Acetonsäure entsteht demnach durch eine auf indirectem Weg verwirklichte Vereinigung von Aceton mit Ameisensäure (vgl. §. 1076).

Butylactinsäure. Wurtz erhielt diese Säure, indem er Amylglycol (14 Grm.) mit Salpetersäure (30 Grm.) und Wasser (42 Grm.) gelinde erwärmte und die Flüssigkeit im leeren Raum über Aetzkalk verdunsten liess. Aus dem syrupartigen Rückstand wurde ein unkrystallisirbares Barytsalz dargestellt, das in Wasser und verdünntem Alkohol leicht, in absolutem Alkohol und in Aether nicht löslich ist. Die aus dem Barytsalz abgeschiedene Säure gibt ein warzenförmig krystallisirendes Kalksalz und ein in glänzenden Blättchen krystallisirendes Zinksalz: $\Theta_4H_7Zn\Theta_3 + H_2\Theta$, welches in absoluten Alkohol fast unlöslich ist.

Oxybuttersäure. Wenn Monobrombuttersäure bei Gegenwart von Wasser mit der zur Sättigung des Broms nöthigen Menge Silberoxyd erwärmt wird, so entsteht eine in strahligen Warzen krystallisirende Säure, die ausnehmend zerfliesslich ist und deren Zinksalz in harten Krystallwarzen erhalten wird. (Friedel und Machuca). — Naumann erhielt dieselbe Säure indem er Monobrombuttersäure mit überschüssiger Natronlauge längere Zeit erhitzte, nach Uebersättigen mit Schwefelsäure mit Aether schüttelte und aus der in Aether gelösten Säure das Zinksalz darstellte. Das so erhaltene butylactinsaure Zink, $\Theta_4H_7Zn\Theta_3 + H_2\Theta$ bildet weisse Krystallblättchen, die sich leicht in heissem, wenig in kaltem Wasser lösen und in Alkohol und Aether fast unlöslich sind. Die aus dem Zinksalz mit Schwefelwasserstoff dargestellte Butylactinsäure ist krystallisirbar und sehr zerfliesslich.

Leucinsäure: $\Theta_6H_{12}\Theta_3$. Die Leucinsäure wurde zuerst von Strecker*) durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Leucin dargestellt. Gössmann**) erhielt sie dann durch Behandeln einer alkalischen Leucinlösung mit Chlorgas. Sie wurde in neuerer Zeit von Waage***) genauer untersucht. 1091.

Zur Darstellung von Leucinsäure leitet man salpetrige Säure in eine mit Salpetersäure schwach angesäuerte wässrige Lösung von Leucin, schüttelt mit Aether und dampft die ätherischen Auszüge ein. Es bleibt eine braune ölartige mit Wasser nicht mischbare Flüssigkeit, die bei längerem Stehen zu strahlig krystallinischer Masse erstarrt. Nur Reinigung stellt man am besten das Zinksalz dar und zersetzt das in Alkohol suspendirte Salz mit Schwefelwasserstoff.

Die Leucinsäure krystallisirt in farblosen Nadeln, die bei 73° schmelzen und schon bei etwa 100° sublimiren. Sie ist in Wasser Alkohol und Aether leicht löslich. Bei längerem Erhitzen zerfällt sie in Wasser und ein krystallinisches noch nicht näher untersuchtes Anhydrid.

Die Salze der Leucinsäure sind in Wasser weniger, in Alkohol leichter löslich als die entsprechenden Salze der Milchsäure.

*) Ann. Chem. Pharm. LXVIII. 55.

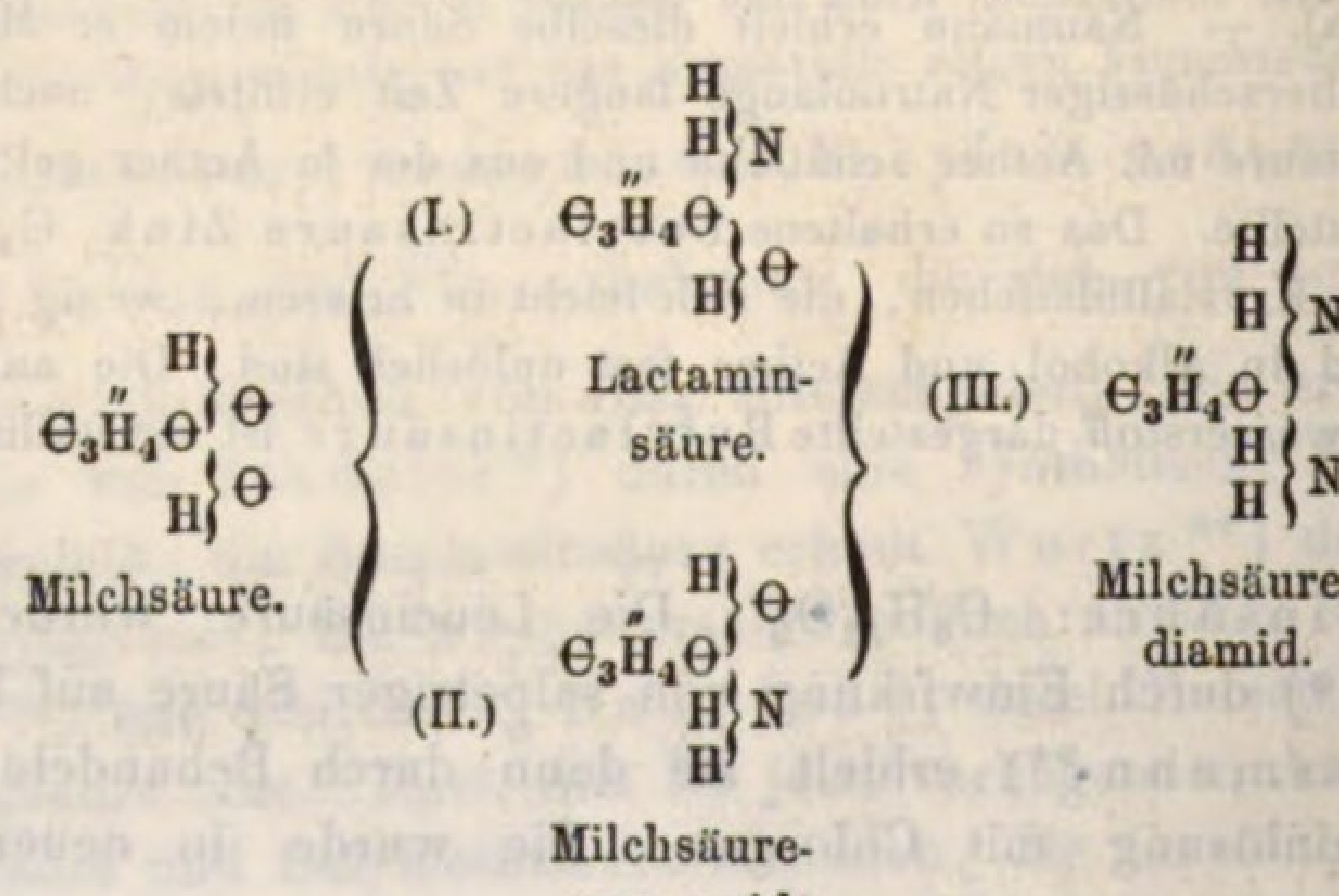
**) ibid. XCI. 135.

***) ibid. CXVIII. 295.

Das Zinksalz bildet seidenglänzende sehr leichte Schuppen: $\Theta_6H_{11}Zn\Theta_3 + \frac{1}{2}H_2\Theta$. Die Alkalisalze sind unkrystallisirbar; das Kalksalz bildet in Wasser und Alkohol leicht lösliche Nadeln; das Barytsalz wird in seidenglänzenden Blättchen erhalten, die in warmen Wasser und Alkohol ziemlich löslich sind. Das Kupfersalz ist in Wasser wenig löslich, es kann aus siedendem Alkohol umkrystallisirt werden. Das Silbersalz ist in siedendem Wasser löslich.

Amide der Radicale: $\Theta_n\overset{''}{H}_{2n-2}\Theta$.

1092. Es wurde oben (§. 1065) erwähnt, dass sich von der Glycolsäure und ebenso von der Milchsäure **drei** verschiedene Amide ableiten, welche beispielsweise durch die folgenden Formeln ausgedrückt werden können:



Die **Diamide** sind bis jetzt nicht bekannt.

Die **Aminsäuren**: Glycolaminsäure (Glycocoll) und Lactaminsäure (Alanin), können aus den oben (§. 1065) erörterten Gründen nicht direct aus Glycolsäure und aus Milchsäure erhalten werden; sie entstehen aus den diesen Säuren entsprechenden Chlorhydraten, d. h. aus Monochloressigsäure und aus Monochlorpropionsäure.

Die **Monamide** sind mit diesen Aminsäuren metamer. Sie entstehen aus den Ammoniaksalzen der Glycolsäure und der Milchsäure durch Austritt von Wasser; sie bilden sich durch Vereinigung von Ammoniak mit den Anhydriden der Glycolsäure und der Milchsäure; sie entstehen endlich durch Einwirkung von Ammoniak auf Milchsäuremonäthyläther etc. Sie unterscheiden sich von den isomeren Aminsäuren wesentlich dadurch, dass sie beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfallen, indem sie sich unter Aufnahme von Wasser zu Ammoniak und der betreffenden Säure spalten.

Mit den Aminsäuren und den metameren Monamiden der zweiatomigen Säuren sind ausserdem noch zahlreiche andere Substanzen isomer. So z. B. mit Gly-

cocoll und mit Glycolamid der Salpetrigsäureäthyläther (§. 637), der Carbaminsäuremethyläther und die Methylcarbaminsäure (§. 1018).

Wir stellen zunächst das Wenige zusammen, welches über die aus Glycolsäure und Milchsäure direct darstellbaren Monamide bekannt ist. 1093.

Glycolsäuremonamid (Glycolamid) $\Theta_2H_5N\Theta_2$. Lässt man trocknes Ammoniak auf Glycolid (§. 1069) einwirken, so erhält man farblose Krystalle, die leicht in Wasser, wenig in Alkohol löslich sind. Beim Kochen mit Kali zerfällt das Glycolamid zu Ammoniak und Glycolsäure.

Dieselbe Substanz entsteht auch, wenn saures tartronsaures Ammoniak längere Zeit auf 150° erhitzt wird (Dessaignes) *). — Das Glycolamid ist isomer mit Glycocoll (§. 1099).

Milchsäuremonamid (Lactamid) $\Theta_3H_7N\Theta_2$, wurde von Pelouze **) durch Einwirkung von Ammoniak auf Lactid (§. 1084) erhalten. Man bereitet es, nach Brüning ***), indem man Milchsäuremonäthyläther (§. 1080) mit Ammoniak sättigt und einige Zeit stehen lässt. Es bildet kleine Prismen, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind und die sich weder mit Basen noch mit Säuren verbinden. Beim Kochen mit Alkalien oder Säuren zerfällt es zu Ammoniak und Milchsäure. — Es ist metamer mit Alanin (§. 1100).

Aethylmilchsäureamid (Lactamethan): $\Theta_3H_6(\Theta_2H_5)N\Theta_2$ (vgl. §. 1065). Sättigt man eine alkoholische Lösung von Milchsäurediäthyläther (§. 1082) mit Ammoniak und lässt einige Tage stehen so bildet sich dieses Amid, welches in schönen glänzenden Blättern krystallisirt, die schmelzbar und in Wasser und Alkohol löslich sind (Wurtz) †).

Milchsäureäthylamid (Lactäthylamid): $\Theta_3H_6(\Theta_2H_5)N\Theta_2$. Lässt man Aethylamin auf Lactid einwirken, so erhält man bei 48° schmelzbare Krystalle, die bei 260° sieden und beim Kochen mit Alkalien zu Milchsäure und Aethylamin zerfallen (Friedel und Wurtz) ††). Es ist mit der vorigen Verbindung isomer.

S. g. Lactaminsaures Ammoniak: $\Theta_6H_{16}N_2\Theta_5$. Pelouze erhielt durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf wasserfreie Milchsäure (Dilactylsäure §. 1085) eine weisse Substanz, in welcher, nach Laurent, nur ein Theil des Ammoniaks in der Kälte durch Platinchlorid gefällt wird, während der andere Theil des Ammoniaks erst durch längeres Kochen ausgefällt werden kann. Da die Dilactylsäure als eine Verbindung von Lactid mit Milchsäure betrachtet werden kann, so ist das s. g. lactaminsaure Ammoniak wahrscheinlich eine Verbindung oder auch nur ein Gemenge von Milchsäuremonamid mit milchsaurem Ammoniak.

*) Ann. Chem. Pharm. LXXXIX. 339.
**) ibid. LIII. 112.
***) ibid. CIV. 197.
†) ibid. CXII. 234.
††) Compt. rend. LII. 1069.

1094. **Aminsäuren der Radicale: $\Theta_n\overset{\prime\prime}{H}_{2n-2}\Theta$ (Glycine).** Die Beziehungen, welche diese Körper mit den einbasischen Säuren der Fettsäurereihe und mit den zweiatomigen Säuren der Milchsäurereihe verknüpfen sind oben (§§. 1065, 1092) ausführlich erörtert worden. Es wurde gezeigt, dass sie nach Eigenschaften und Zusammensetzung als die der Glycolsäure und Milchsäure entsprechenden Aminsäuren betrachtet werden können; es wurde darauf aufmerksam gemacht, dass sie von einem gewissen Gesichtspunkte aus als Amidosubstitutionsproducte der einbasischen (fetten) Säuren angesehen werden können.

Die jetzt bekannten Verbindungen dieser Gruppe sind *):

Glycocoll	$\Theta_2H_5N\Theta_2$
Alanin	$\Theta_3H_7N\Theta_2$
—	—
Butalanin	$\Theta_5H_{11}N\Theta_2$
Leucin	$\Theta_6H_{13}N\Theta_2$

1095. **Bildung und Vorkommen der Glycine.** Diese Körper können durch zwei in theoretischer Hinsicht sehr interessante Reactionen erzeugt werden:

1) Die einfach gechlorten oder gebromten Säuren der Essigsäurereihe, welche (vgl. §. 1063) gleichzeitig als Chlorhydrate oder Bromhydrate der zweiatomigen Säuren der Milchsäurereihe betrachtet werden können, liefern beim Erhitzen mit Ammoniak Glycine. Man hat so die Essigsäure in **Glycocoll** **) und den aus Milchsäure dargestellten Chlorpropionsäureäther in **Alanin** ***) umgewandelt.

Die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung:

$$\underset{\text{Monochloressigsäure.}}{\Theta_2H_3Cl\Theta_2} + 2\,NH_3 = \underset{\text{Glycocoll.}}{\Theta_2H_5N\Theta_2} + NH_4Cl.$$

oder:

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}Cl\\ \Theta\end{matrix} + H_3N = \begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\ H\\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_4\Theta\end{matrix}\right\}N\\ \left.\begin{matrix}\\ H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} + HCl.$$

Die letztere Gleichung zeigt, dass der in der Monochloressigsäure mit einem Atom Chlor verbundene Rest ein Atom Wasserstoff des Ammoniaks ersetzt, wie dies bei Einwirkung der Chloride auf Ammoniak gewöhnlich geschieht.

*) Eine fünfte dieser Reihe angehörige Substanz: $\Theta_8H_{17}N\Theta_2$ scheint, nach Erlenmeyer und Schöffer, synthetisch aus Blausäure und Oenanthol erhalten werden zu können (Jahresb. 1859. 366).

**) Perkin u. Duppa, Ann. Chem. Pharm. CVIII. 113; Cahours, ibid. CVII. 148.

***) Kolbe, ibid. CXIII. 220.

2) Aus den Aldehyden der fetten Säuren können die um ein Atom 1096.
Kohlenstoff reicheren Glycine **synthetisch** dargestellt werden, indem man die Ammoniakverbindungen der Aldehyde mit Blausäure und Salzsäure eindampft.

In dieser Weise ist aus Acet-aldehyd das Alanin *) und später aus Valeraldehyd das Leucin **) dargestellt worden.

Die Reaction wird ausgedrückt durch die Gleichung:

Aldehydammoniak. Alanin.

$$\left.\begin{matrix}\Theta_2H_3\Theta\\ NH_4\end{matrix}\right\} + \Theta NH + H_2\Theta + HCl = \Theta_3H_7N\Theta_2 + NH_4Cl$$

sie wird besser verständlich, wenn man sich der folgenden Formeln bedient, in welchen das Aldehydammoniak in der §. 840 angegebenen Weise geschrieben ist, während das zweiatomige Radical ($\Theta_3\overset{''}{H_4}\Theta$) des Alanins nach den §. 1000 mitgetheilten Grundsätzen weiter aufgelöst wird.

Aldehydammoniak. Alanin.

$$\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix} + \Theta NH + H_2\Theta + HCl = \left.\begin{matrix}H\\H\\ \overset{''}{\Theta_2H_4}\\ \overset{''}{\Theta\Theta}\\ H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}N\\ \\ \Theta\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Man kann nämlich die Reaction in folgender Weise auffassen: unter dem Einfluss der Salzsäure nimmt die Blausäure (Nitril der Ameisensäure) Wasser auf, das gebildete Ammoniak vereinigt sich mit der Salzsäure, während das Radical der Ameisensäure in das Aldehydammoniak eintritt.

3) Die meisten Glycine (Glycocoll, Butalanin, Leucin) kommen fer- 1097.
tig gebildet im thierischen Organismus vor. Das Glycocoll und das Leucin sind ausserdem häufig auftretende Zersetzungsproducte stickstoffhaltiger Körper von complicirterer Zusammensetzung, namentlich der eiweissartigen Körper und der Leimsubstanzen.

Eigenschaften. Die Glycine vereinigen, wie dies ihre typische 1098.
Formel ausdrückt, die Eigenschaften einer Säure und die einer Ammoniakbase. Das heisst sie verbinden sich einerseits direct mit Säuren und sind andererseits fähig ein Atom Wasserstoff gegen die äquivalente Menge Metall auszutauschen. Sie verbinden sich ferner mit einigen Salzen.

Zersetzungen. Von den Zersetzungen der Glycine ist die folgende von besonderem Interesse, weil sie diese Körper als amidartige Verbindungen der zweiatomigen Säuren der Milchsäurereihe charakterisirt. Lässt man salpetrige Säure auf ein Glycin einwirken so entweicht der Stickstoff des Glycins gleichzeitig mit dem der salpetrigen Säure und

*) Strecker, Ann. Chem. Pharm. LXXV. 27.

**) Limpricht, ibid. XCIV. 243.

es entsteht diejenige zweiatomige Säure, deren entsprechende Aminsäure angewandt wurde. Z. B.:

$$\underset{\text{Alanin.}}{2\;\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \overset{''}{\Theta_3H_4\Theta}\\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.} + N_2\Theta_3 = \underset{\text{Milchsäure.}}{2\;\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\\ \overset{''}{\Theta_3H_4\Theta}\\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.} + 2\,N_2 + H_2\Theta$$

Gegen Alkalien zeigen die Glycine eine grosse Beständigkeit; sie werden selbst beim Kochen nicht zu Ammoniak und der entsprechenden zweiatomigen Säure zersetzt. Sie unterscheiden sich dadurch wesentlich von den isomeren Monamiden (vgl. §§. 1092 ff.).

Bei vielen Zersetzungen der Glycine wird ein Atom Kohlenstoff als Kohlensäure eliminirt und es entsteht gleichzeitig eine Verbindung, die sich von dem um ein Atom Kohlenstoff ärmeren Alkohol oder der entsprechenden fetten Säure ableitet.

Die Glycine zerfallen z. B. bei trockner Destillation oder bei Destillation mit Aetzbaryt in Kohlensäure und eine Aminbase:

$$\underset{\text{Alanin.}}{\left.\begin{matrix}\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}N\\ \overset{''}{\Theta_3H_4\Theta}\\ \left.\begin{matrix}H\end{matrix}\right\}\Theta\end{matrix}\right.} = \underset{\text{Aethylamin.}}{\left.\begin{matrix}\Theta_2H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N} + \Theta\Theta_2$$

(Schreibt man das Alanin mit der oben benützten, das Radical $\Theta_3H_4\Theta$ weiter auflösenden Formel (§. 1096), so erscheint diese Zersetzung als Austritt von Carbonyloxyd und Uebergang des zweiatomigen Θ_2H_4 in das einatomige Θ_2H_5).

Schmilzt man die Glycine mit Kalihydrat so entweicht Ammoniak und der Rückstand enthält Cyankalium und das Salz einer fetten Säure.

Durch oxydirende Substanzen wird häufig, unter Austritt von Kohlensäure, das Nitril einer fetten Säure erzeugt.

Alle diese Zersetzungen sind bei den einzelnen Glycinen noch besonders erwähnt.

1099. Glycocoll, Glycin, Leimzucker: $\Theta_2H_5N\Theta_2$. Das Glycocoll wurde 1820 von Braconnot durch Zersetzung des thierischen Leims mittelst Schwefelsäure erhalten. Dessaignes*) bereitete es 1846 durch Spaltung der Hippursäure. Strecker**) fand 1848, dass die in der Ochsengalle vorkommende Glycocholsäure beim Kochen mit Säuren oder

*) Ann. Chem. Pharm. LVIII. 322.
**) ibid. LXV. 130. LXVII. 16.

Basen zu Cholsäure und Glycocoll zerfällt. Die künstliche Bildung des Glycocolls aus Essigsäure wurde 1858 von Perkin und Duppa *) entdeckt. Diese Chemiker lehrten, dass Monobromessigsäure beim Erhitzen mit Ammoniak Glycocoll erzeugt. Cahours **) fand dann, dass die Monochloressigsäure bei derselben Behandlung ebenfalls Glycocoll liefert.

Zur Darstellung des Glycocolls eignet sich besonders die Hippursäure. Man kocht diese Säure (etwa $^1/_2$ Stunde) mit concentrirter Salzsäure, filtrirt nach Wasserzusatz und Erkalten von der ausgefallenen Benzoesäure ab, dampft das Filtrat im Wasserbad zur Trockne ein und zersetzt endlich den aus salzsaurem Glycocoll bestehenden Rückstand indem man mit Ammoniak übersättigt und absoluten Alkohol zufügt, wodurch das Glycocoll in kleinen Krystallen gefällt wird (Horsford). Man kann auch den aus salzsaurem Glycocoll bestehenden Rückstand in Wasser lösen, durch Zusatz von Bleioxydhydrat die Salzsäure ausfällen und aus dem Filtrat, nach Fällung des gelösten Blei's mittelst Schwefelwasserstoff, durch Eindampfen das Glycocoll krystallisirt erhalten.

Zur Darstellung aus Leim verfährt man in folgender Weise. 1) Gepulverter Tischlerleim (1 Th.) wird mit 2 Th. Schwefelsäure übergosssen und das Gemenge 24 Stunden sich selbst überlassen; man setzt dann 8 Th. Wasser zu und kocht unter Ersetzung des verdampfenden Wassers 5 Stunden lang; man neutralisirt mit Kreide, filtrirt und dampft zur Syrupconsistenz ein. Das nach längerem Stehen auskrystallisirte Glycocoll wird mit kaltem Weingeist gewaschen und mehrmals aus heissem verdünntem Weingeist umkrystallisirt, um das weit löslichere Leucin zu entfernen (Braconnot). — 2) Man kann auch Leim so lange mit Kalilauge kochen als Ammoniak entweicht, dann mit Schwefelsäure neutralisiren, stark eindampfen und den Rückstand mit heissem Weingeist ausziehen (Mulder).

Die künstliche Bildung aus Monochloressigsäure oder Monobromessigsäure ist zur Darstellung des Glycocolls sehr geeignet.

Das Glycocoll ***) krystallisirt aus Wasser in grossen luftbeständigen Krystallen. Es löst sich in 4,3 Th. kalten Wassers; in Aether und absolutem Alkohol ist es fast unlöslich; in heissem verdünntem Alkohol löst es sich in reichlicher Menge. Es schmilzt bei 170° und zersetzt sich bei höherer Temperatur ohne zu sublimiren.

Zersetzungen. Wird Glycocoll mit trocknem Aetybaryt erhitzt, so entsteht neben Ammoniak auch Methylamin; beim Erhitzen mit Natronkalk oder Kalihydrat wird nur Ammoniak erzeugt (Cahours). Leitet man in eine wässrige Lösung von Glycocoll salpetrige Säure, so entsteht unter Entwicklung von Stickgas Glycolsäure (Strecker). Wird Glycocoll mit Braunstein oder Bleisuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure erwärmt,

*) Ann. Chem. Pharm. CVIII. 113.

**) ibid. CVII. 148.

***) Vgl. ferner: Mulder, Ann. Chem. Pharm. XXVIII. 79. Boussingault, ibid. XXVIII. 80; XXXIX. 304. Horsford, ibid. LX. 1; Dessaignes, ibid. LXXXII. 235; Strecker, LXVII. 16.

so entsteht Wasser, Kohlensäure und Blausäure (Nitril der Ameisensäure).

Metallverbindungen des Glycocolls. Das Glycocoll reagirt schwach sauer. Seine wässrige Lösung löst viele Metalloxyde auf und erzeugt so salzartige Verbindungen, die zum grössten Theil krystallisirbar sind.

Der Kupferverbindung ist besonders charakteristisch. Man erhält sie leicht durch Auflösen von Kupferoxyd in siedender Lösung von Glycocoll; sie scheidet sich beim Erkalten als feine tiefblaue Nadeln aus. Aus der Mutterlauge wird sie von Alkohol vollständig gefällt. Das Glycocoll treibt beim Kochen mit essigsaurem Kupfer selbst die Essigsäure aus und erzeugt diese Verbindung. Setzt man zu einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd Glycocoll und dann Kali, so wird kein Kupferoxyd gefällt; man erhält eine tiefblaue Lösung, aus welcher Alkohol die Kupferverbindung des Glycocolls ausfällt. Die Kupferverbindung enthält Krystallwasser ($\Theta_2H_4CuN\Theta_2 + {}^1/_2H_2\Theta$), welches sie bei 100° verliert. Die durch Auflösen von Silberoxyd in warmer Glycocolllösung erhaltene Silberverbindung wird von Alkohol in farblosen Krystallen gefällt; sie ist wasserfrei: $\Theta_2H_4AgN\Theta_2$.

Verbindungen des Glycocolls mit Säuren. Das Glycocoll verbindet sich mit Säuren in verschiedenen Verhältnissen und erzeugt so krystallisirbare Verbindungen.

Durch Verdunsten von Glycocoll mit wenig Salzsäure erhält man farblose Prismen: $2\Theta_2H_5N\Theta_2$, HCl. Wird Glycocoll mit überschüssiger Salzsäure eingedampft, so erhält man in Wasser sehr lösliche Krystalle von $\Theta_2H_5N\Theta_2$, HCl. Diese letztere Verbindung entsteht bei der Darstellung des Glycocolls aus Hippursäure; sie bildet mit Platinchlorid ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches krystallinisches Doppelsalz: $\Theta_2H_5N\Theta_2$, HCl, $PtCl_2$.

Die Verbindungen des Glycocolls mit Salzen sind grösstentheils schön krystallisirbar.

Man kennt Verbindungen mit KCl, NaCl, BaCl, salpetersaurem Kali, Baryt, Kalk, Magnesia, Zink, Blei, Kupfer, Silber; mit schwefelsaurem und mit chromsaurem Kali etc.

1100. Alanin: $\Theta_3H_7N\Theta_2$. Das Alanin wurde 1850 von Strecker*) durch Synthese aus Aldehyd erhalten. Kolbe**) stellte es 1860 aus Milchsäure dar, indem er den aus dieser Säure erhaltenen Chlorpropionsäureäther (§. 1088) auf Ammoniak einwirken liess.

Darstellung. Man mischt die wässrige Lösung von Aldehydammoniak mit Blausäure (auf 2 Th. Aldehydammoniak, 1 Th. wasserfreie Blausäure), kocht längere Zeit und dampft zur Hälfte ein. Man setzt dann ein Gemenge von Alkohol und Aether zu, filtrirt vom ausgeschiedenen Salmiak ab und dampft wieder ein. Das so erhaltene salzsaure Alanin wird in wässriger Lösung mit Bleioxydhydrat

*) Ann. Chem. Pharm. LXXV. 27.

**) ibid. CXIII. 220.

gekocht, aus der vom basischen Chlorblei abfiltrirten Lösung das Bleioxyd durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Filtrat zur Krystallisation eingedampft.

Das Alanin krystallisirt in meistens büschelförmig vereinigten Prismen. Es löst sich in 4,7 Th. kalten Wassers, leichter in heissem. In Aether und absolutem Alkohol ist es nahezu unlöslich. Es sublimirt bei etwa 200°.

Zersetzungen. Das Alanin zerfällt bei raschem Erhitzen in Kohlensäure und Aethylamin. Beim Erwärmen mit Bleisuperoxyd und Wasser liefert es Kohlensäure, Aldehyd und Ammoniak. Von salpetriger Säure wird es unter Stickgasentwicklung und Bildung von Milchsäure zerlegt.

Verbindungen. Das Alanin verbindet sich wie das Glycocoll mit Oxyden, mit Säuren und mit Salzen zu grossentheils krystallisirbaren Verbindungen.

Butalanin: $\Theta_5H_{11}N\Theta_2$. Es wurde 1856 von Gorup-Besanez *) 1101.
neben Leucin in der Milz und Bauchspeicheldrüse des Ochsen aufgefunden. Es bildet weisse glänzende Prismen und ist in Wasser und Alkohol weniger löslich als Leucin. Es sublimirt zum Theil unzersetzt.

Leucin: $\Theta_6H_{13}N\Theta_2$ (früher auch Aposepedin, Käseoxyd, genannt). 1102.
Es wurde 1818 von Proust im faulenden Käse entdeckt. Braconnot erhielt es neben Glycocoll bei Zersetzung thierischer Substanzen mit Schwefelsäure. Limpricht **) lehrte 1855 seine synthetische Darstellung aus Blausäure und Baldrianaldehyd.

Das Leucin findet sich fertig gebildet ***) in vielen Organen, z. B. im Hirn, in Lunge, Leber, Milz, Pankreas, Speicheldrüse, Lymphdrüse, Schilddrüse, Thymusdrüse etc. im Blut, Harn u. s. w. Bei einzelnen Krankheiten wird seine Menge in bestimmten Organen und Flüssigkeiten beträchtlich vermehrt.

Das Leucin entsteht häufig bei Fäulniss †) eiweissartiger Substanzen (Casein, Albumin, Fibrin); ferner bei Behandeln derselben Substanzen mit Kalilauge ††); und endlich in besonders reichlicher Menge, wenn eiweissartige Substanzen, elastische Gewebe oder Hornsubstanz (Ochsenhorn, Federn, Haare etc.) längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure oder auch Salzsäure gekocht werden.

*) Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 15.

**) ibid. XCIV. 243.

***) Vgl. bes. Gorup-Besanez, Ann. Chem. Pharm. XCVIII. 15. Cloetta, ibid. XCIV. 291; Müller, ibid. CIII. 145; Scherer, ibid. 276.

†) Vgl. bes. Iljenko, Ann. Chem. Pharm. LXIII. 271; Bopp, ibid. LXIX. 20.

††) Liebig, Ann. Chem. Pharm. LVII. 128; Bopp, loc. cit.

Darstellung. Die Darstellung des Leucins aus denjenigen Organen die es fertig gebildet enthalten kann hier nicht näher besprochen werden. Von den zahlreichen Vorschriften zur Darstellung erwähnen wir die folgenden. 1) Aus Horn. 2 Th. Hornspäne werden mit einem Gemisch von 5 Th. Schwefelsäure mit 13 Th. Wasser übergossen, 24 Stunden lang unter Erneuerung des verdampfenden Wassers gekocht, noch heiss mit Kreide übersättigt, filtrirt und auf etwa die Hälfte eingedampft. Man fällt dann den gelösten Kalk durch schwach überschüssige Oxalsäure, filtrirt vom oxalsauren Kalk ab und dampft zur Krystallisation ein. (Hinterberger, Schwanert). — 2) Aus Nackenband. Das vom Bindegewebe möglichst befreite Nackenband des Ochsen ist zur Darstellung des Leucins besonders geeignet. Man bringt 1 Th bei 100° getrocknetes Nackenband in die noch warme Mischung von 2 Th. Schwefelsäure mit 3 Th. Wasser und kocht drei Stunden lang, am zweckmässigsten in einem mit aufsteigendem Kühlrohr versehenen Kolben. Man setzt dann einen dicken Kalkbrei, der die zur Sättigung der angewandten Schwefelsäure gerade hinreichende Menge Kalk enthält, zu, verdünnt mit 6 Th. Wasser, lässt absetzen und filtrirt ab. Die Flüssigkeit wird dann nochmals mit $^1/_3$ des früher angewandten Kalkes versetzt und 1 — 2 Stunden gekocht. Man filtrirt von Neuem, neutralisirt möglichst genau mit Schwefelsäure und dampft die schwach saure Flüssigkeit ein etc. (Zollikofer, Erlenmeyer und Schöffer) **). — Zur Reinigung wird das rohe Leucin mit Thierkohle entfärbt und mehrmals aus Wasser und heissem Alkohol umkrystallisirt. Eine dem Leucin hartnäckig anhaftende schwefelhaltige Substanz entfernt man am besten indem man in verdünnter Kalilauge löst, mit alkalischer Lösung von Bleioxyd kocht, vom ausfallenden Schwefelblei abfiltrirt, genau mit Schwefelsäure neutralisirt und die zur Trockne eingedampfte Masse mit kochendem Alkohol auszieht (Gorup-Besanez) ***). Die meisten Darstellungen geben neben Leucin auch etwas Tyrosin, das durch seine geringere Löslichkeit in Wasser getrennt werden kann.

Eigenschaften †). Das Leucin bildet weisse, fettig anzufühlende Schuppen. Es löst sich in 27 Th. kalten Wassers, leichter in heissem. Es bedarf 1040 Th. kalten Alkohols und 800 Th. siedenden Alkohols (98 %) zur Lösung. Es kann bei vorsichtigem Erhitzen vollständig sublimirt werden. Es schmilzt bei 170° und zerfällt bei wenig höherer Temperatur in Kohlensäure und Amylamin (Schwanert) ††).

Schmilzt man Leucin mit Kalihydrat, so entsteht unter Entwicklung von Ammoniak und Wasserstoff baldriansaures Kali (Liebig) †††). Setzt man zur alkalischen Lösung des Leucins übermangansaures Kali, so entweicht Ammoniak und es wird oxalsaures und baldriansaures Kali gebil-

*) Bopp, loc. cit.; Hinterberger, ibid. LXXI. 75; Zollikofer, ibid. LXXXII. 174; Köller u. Leyer, ibid. LXXXIII. 332; Schwanert, ibid. CII. 222.

**) Zeitschrift für Chemie. 1860.

***) Ann. Chem. Pharm. CXVIII. 230.

†) Vgl. ferner: Mulder, Ann. Chem. Pharm. XXVIII. 79; Gerhardt u. Laurent, ibid. LXVIII. 364; Strecker, ibid. LXXII. 89; Gössmann, ibid. XCI. 129.

††) ibid. CII. 224.

†††) Ann. Chem. Pharm. LIII. 127.

det (Neubauer) *). Erwärmt man Leucin mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure, so entsteht Kohlensäure und Valeronitril; destillirt man mit Bleisuperoxyd, so erhält man Ammoniak, Kohlensäure und Butyraldid (Liebig) **). Lässt man Chlor auf feuchtes oder trocknes Leucin einwirken, so entsteht unter Entweichen von Kohlensäure Valeronitril und gleichzeitig gechlortes Valeronitril (Schwanert, l. c.). Schwefelsäureanhydrid gibt mit Leucin eine braune Flüssigkeit, die bei 100° viel schweflige Säure entwickelt und dann bei Destillation mit Wasser Valeraldid liefert.

Salpetrige Säure zersetzt das Leucin unter Bildung von Leucinsäure (§. 1091).

Verbindungen des Leucins. Das Leucin verbindet sich, ähnlich wie Glycocoll und Alanin, mit Säuren (Salzsäure und Salpetersäure) und mit einigen Salzen. Es bildet mit Kupferoxyd, Quecksilberoxyd und Bleioxyd krystallisirbare Verbindungen.

Leucinimid: $ΘC_6H_{11}NΘ$. Bei Darstellung von Leucin aus eiweissartigen Körpern erhielt Bopp ***) eine schwefelhaltige dem Leucin und Tyrosin in mancher Beziehung ähnliche Substanz, die seitdem von Erlenmeyer †) näher untersucht wurde. Hesse ††) fand einen ähnlichen Körper unter den Fäulnissproducten der Hefe; Limpricht und Hesse †††) stellten dieselbe Verbindung aus Hornsubstanz dar. Die so dargestellten Substanzen enthalten als Gemengtheil eine schwefelfreie Verbindung von der Formel: $Θ_6H_{11}NΘ$; die danach als Leucinimid (Leucin — $H_2Θ$) d. h. als Imid der zweiatomigen Leucinsäure angesehen werden kann. 1103.

An die amidartigen Verbindungen der zweiatomigen Säuren und specieller der Glycolsäure reihen sich ausserdem noch das Kreatin und dessen Abkömmlinge: Kreatinin und Sarkosin an. Diese Körper sollen später im Zusammenhang mit andern ähnlichen Substanzen beschrieben werden. Es mag hier nur einstweilen bemerkt werden, dass sie als complicirtere Amide der Glycolsäure betrachtet werden können *). 1104.

Man hat:

Glycolsäure.	Methylalkohol.					
$Θ_2H_4Θ_3$	$+ ΘH_4Θ$		$+ NH_3 - 2H_2Θ$	$=$	$Θ_3H_7NΘ_2$	Sarkosin
$Θ_2H_4Θ_3$	$+ ΘH_4Θ$	$+ ΘΘ_2$	$+ 3NH_3 - 4H_2Θ$	$=$	$Θ_4H_9N_3Θ_2$	Kreatin.
$Θ_2H_4Θ_3$	$+ ΘH_4Θ$	$+ ΘΘ_2$	$+ 3NH_3 - 5H_2Θ$	$=$	$Θ_4H_7N_3Θ$	Kreatinin.

*) Ann. Chem. Pharm. CVI. 59.
**) ibid. LXX. 313.
***) ibid. XLIX. 16.
†) ibid. CXIX. 17.
††) ibid. CXVI 201.
†††) Jahresb. 1857. 538.
*) Vgl. Strecker, Ann. Chem. Pharm. CXVIII. 165.

Das Sarkosin kann als Methylglycocoll betrachtet werden, es ist isomer mit Alanin (§. 1101). Das Kreatinin erscheint als Glycolyl-methylüramin (§. 1025); das Kreatin hat die Zusammensetzung von Cyanamid + Methylglycocoll, es leitet sich von einer Aminsäure des Guanins (§. 1014) oder des Methylüramins (§. 1025) ab. Man kann demnach diese drei Körper durch die folgenden rationellen Formeln darstellen:

$$\text{Sarkosin} = \begin{array}{rl} \left.\begin{array}{r} H \\ \Theta H_3 \end{array}\right\} & N \\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta & \\ \left.\begin{array}{r} H \end{array}\right\} & \Theta \end{array}$$

$$\text{Kreatinin} = \left.\begin{array}{r} \Theta N \\ \Theta H_3 \\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta \\ H_2 \end{array}\right\} N_2 \quad = \quad \left.\begin{array}{r} \overset{IV}{\Theta} \\ \Theta H_3 \\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta \\ H_2 \end{array}\right\} N_3$$

$$\text{Kreatin} = \begin{array}{rl} \left.\begin{array}{r} \Theta N \\ H \end{array}\right\} & N \\ & \\ \left.\begin{array}{r} H \\ \Theta H_3 \end{array}\right\} & N \\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta & \\ \left.\begin{array}{r} H \end{array}\right\} & \Theta \end{array} \quad = \quad \left.\begin{array}{r} \overset{IV}{\Theta} \\ \Theta H_3 \\ \Theta_2\overset{\prime\prime}{H}_2\Theta \\ H_3 \end{array}\right\} \begin{array}{l} N_3 \\ \Theta \end{array}$$

P. 402 [illegible]

F. X. BEER
kgl: Hofbuchbinder
in
MÜNCHEN
Lederergasse N° 25.

Bayerische StaatsBibliothek
Münchener DigitalisierungsZentrum Digitale Bibliothek

Kekulé, Aug.

Lehrbuch der organischen Chemie (Mit in den Text eingedrückten Holzschnitten)

Bd.: 1

Erlangen 1861

Chem. 166 g-1
urn:nbn:de:bvb:12-bsb10073032-5